



Optimering af 100 kW tottrinsforgasningsanlæg på DTU

Resultater fra forsøg i uge 37 1998

Bentzen, Jens Dall; Brandt, Peder; Gøbel, Benny; Henriksen, Ulrik Birk; Hindsgaul, Claus

Publication date:
1999

Document Version
Publisher's PDF, also known as Version of record

[Link back to DTU Orbit](#)

Citation (APA):
Bentzen, J. D., Brandt, P., Gøbel, B., Henriksen, U. B., & Hindsgaul, C. (1999). *Optimering af 100 kW tottrinsforgasningsanlæg på DTU: Resultater fra forsøg i uge 37 1998*.

General rights

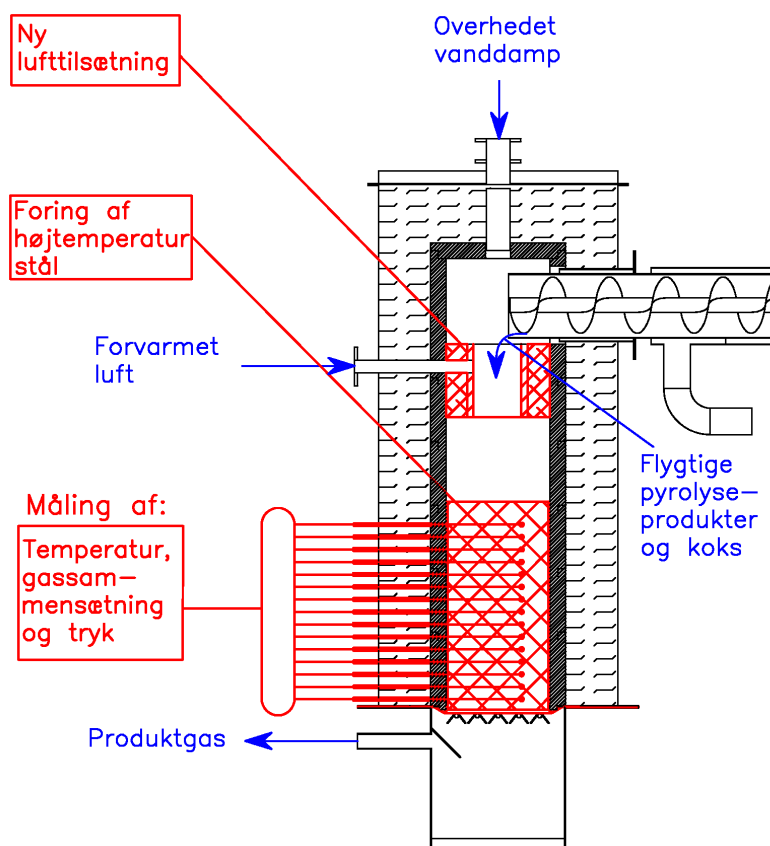
Copyright and moral rights for the publications made accessible in the public portal are retained by the authors and/or other copyright owners and it is a condition of accessing publications that users recognise and abide by the legal requirements associated with these rights.

- Users may download and print one copy of any publication from the public portal for the purpose of private study or research.
- You may not further distribute the material or use it for any profit-making activity or commercial gain
- You may freely distribute the URL identifying the publication in the public portal

If you believe that this document breaches copyright please contact us providing details, and we will remove access to the work immediately and investigate your claim.

Optimering af 100 kW totrinsforgasningsanlæg på DTU

-Resultater fra forsøg i uge 37 1998



Danmarks Tekniske Universitet
Institut for Energiteknik
August 1999

Jens Dall Bentzen
Peder Brandt
Benny Gøbel
Claus Hindsgaul Hansen
Ulrik Henriksen

ET -ES 99 - 02

Optimering af 100 kW totrinsforgasningsanlæg på DTU

-Resultater fra forsøg i uge 37 1998

Jens Dall Bentzen
Peder Brandt
Benny Gøbel
Claus Hindsgaul Hansen
Ulrik Henriksen

August 1999

Institut for Energiteknik
Bygning 403, DTU
2800 Lyngby
Tlf. 45 93 27 11

ISBN 87 - 7475 - 220 - 0

Forord

På Institut for Energiteknik, DTU har der gennem en årrække været arbejdet med termisk konvertering af biomasse til gas. Formålet har været at anvende denne gas til energiformål, primært til produktion af kraft-varme.

Som et led i dette arbejde er der på instituttet udviklet en forgasningsproces, der betegnes totrinsprocessen. Denne forgasningsproces udmærker sig i forhold til andre forgasningsprocesser på en række områder, bl.a. ved en høj energivirkningsgrad og et lavt tjæreindhold i den producerede gas.

I 1995 blev der bygget et 100 kW (termisk) forsøgsanlæg på DTU. Frem til foråret 1998 blev der kørt en række forsøg på denne 100 kW totrinsforgasser [Bentzen, et al, 1998]. I løbet af sommeren 1998 blev forgasseren ombygget. Efterfølgende blev der kørt et forsøg i september 1998 (uge 37).

Denne rapport beskriver resultaterne fra forsøget i uge 37 1998.

Aktiviteterne er finansieret af Energistyrelsen under såvel EFP som UVE-ordningerne.

DTU den 11. august 1999

Jens Dall Bentzen

Peder Brandt

Benny Gøbel

Indholdsfortegnelse

	Side
Forord	
Indholdsfortegnelse	
Bilagsoversigt	
Indledning	1
Kapitel 1 Ombygning af 100 kW forgasser	2
1.1 Optimering af lufttilsætningen	2
1.2 Tætning af reaktor med foring af højtemperaturstål	2
1.3 Temperatur, tryk og gassammensætning i bedden	2
1.4 Ny køler	3
1.5 100 kW tottrinsforgasseren efter ombygningen	4
Kapitel 2 Forsøgsplan	5
2.1 Beskrivelse af planlagte målinger	5
2.1.1 Tjæremålinger	5
2.1.2 Temperaturmålinger	6
2.1.3 Partikelmålinger	6
2.1.4 Gasrensning	6
2.1.5 Gassammensætning	7
2.2 Det planlagte forsøgsforløb	7
2.2.1 Effekt af reduceret vanddamptilsætning	7
2.2.2 Pyrolysebetinger	8
Kapitel 3 Forsøgsforløb	9
3.1 Opstart	9
3.2 Beskrivelse af forløb under måleprogram	12
3.1.1 Tirsdag d. 8. september	12
3.1.2 Onsdag d. 9. september	12
3.2.3 Torsdag d. 10. september	12

3.3 Temperatur-, tryk- og flowforhold over hele forsøget	14
3.4 Forsøg med lastændringer og regulering af koksbed	18
3.4.1 Lastændringer	18
3.4.2 Regulering af koksbed	18
 Kapitel 4 Gassammensætning	 20
4.1 Gassammensætning i den producerede gas	20
4.2 Gassammensætning over koksbedden	21
4.3 Gassammensætning efter pyrolyseenheden	22
4.4 Gassammensætning i koksbedden	23
4.5 Gassammensætning ved reduceret vanddamptilsætning	23
 Kapitel 5 Energi- og massebalance	 26
5.1 Massebalance	27
5.2 Atombalance	28
5.3 Energibalance	28
5.3.1 Koldgaseffektivitet	28
5.3.2 Varmetab	29
 Kapitel 6 Tjæremålinger	 31
6.1 Målemetoder	31
6.2 Tjære i pyrolysegas	32
6.3 Tjære i gassen over koksbedden, i rågassen og efter gasfilteret	32
 Kapitel 7 Partikelmålinger	 35
7.1 Størrelsesfordeling af partikler i gassen målt med lavtryksimpaktor og SMPS	35
7.1.1 Forsøgsbetingelser under målingerne	35
7.1.2 Planlagte målinger	35
7.1.3 Målemetoder	36
7.1.4 Præsentation af målinger	37
7.1.5 Målinger i rågassen	37
7.1.6 Målinger efter venturiskrubberen	40
7.1.7 Målinger efter gasfilteret	41
7.1.8 Målinger i rågassen ved reduceret vandtilsætning	42
7.2 Partikelmængde målt med kvartsuldsfilte	43
7.2.1 Afprøvning af simpel partikel- og tjæremålemetode	44
7.2.2 Målinger i rågas	44

7.2.3 Målinger i den rene gas	45
7.3 Partikelbalance over hele forsøget	46
Kapitel 8 Undersøgelser af koks og partikler	48
8.1 Overfladeareal af koks	48
8.2 Reaktivitet af sod fra totrinsforgasserens gasfilter	49
8.3 Tjærebestemmelse ved pyrolyse af kvartsuldsfiltre	50
8.3.1 Fremgangsmåde	51
8.3.2 Pyrolysering af rene filtre	52
8.3.3 Pyrolyse af filtre med partikler	53
8.3.4 Konklusion på filterpyrolyseringer	56
8.4 Sammenligning af tjærebestemmelsesmetoder	57
8.4.1 Ekstraktion af dieselpartikler (Litteratur)	57
8.4.2 Fremgangsmåde	57
8.4.3 Et-trins analyser	58
8.4.4 Efterfølgende ekstraktioner	60
8.4.5 Konklusion om tjærebestemmelsesmetoder	61
Kapitel 9 Undersøgelser af kondensatet	63
9.1 Nitrifikationshæmning fra kondensat	64
9.1.1 Hæmning af kondensat før og efter rensning med aktivt kul	64
9.1.2 Tilvænnings-test	65
9.1.3 Hæmningstest af destilleret kondensat	66
9.2 Organisk materiale i kondensat fra 100 kW forgasseren	67
9.2.1 Organisk materiale	68
9.2.2 27 PAH- forbindelser målt af VKI i Hørsholm	69
9.2.3 Rensning af kondensat fra forsøg udført før ombygning	70
Kapitel 10 Temperaturmålinger	72
10.1 Temperaturer i koksbedden	72
10.1.1 Beskrivelse af forsøgsopstillingen	72
10.1.2 Beskrivelse af måleserier	73
10.1.3 Tirsdag den 8. september 1998, kl 9.15 - 10.25	74
10.1.4 Onsdag den 9. september 1998, kl 8.50 - 10.15	75
10.1.5 Torsdag den 10. september 1998, kl 00.50 - 01.10 og kl 06.30 - 07.30	77
10.2 Temperaturmålinger med infrarød måleteknik og med sugepyrometer	81
10.2.1 Overfladetemperatur af koksbedden	83
10.2.2 Gastemperaturer i forgasningsreaktoren	83

Kapitel 11	Status for totrinsprocessen	85
11.1	Baggrund for udvikling af totrinsprocessen	85
11.2	Beskrivelse af totrinsprocessen	85
11.3	Afprøvning af processen	86
11.3.1	5 kW anlægget. (1988-1989)	86
11.3.2	50 kW anlægget. (1989-1992)	87
11.3.3	400 kW anlægget (1992-1996)	89
11.3.4	100 kW anlægget (1995-?)	90
11.4	Konklusion for status for totrinsforgasning	92
11.5	Proces-understøttende aktiviteter	92
Kapitel 12	Sammenfatning og samlet konklusion	94
Referenceliste		100
Bilag		101

Bilagsoversigt

	Side
Bilag 1 Dataopsampling i 100 kW forgasser	101
Bilag 2 Fugtprocent i flis	103
Bilag 3 Logbog for DTI's gasanalysatorer	104
Bilag 4 Atom- og energibalance	106
Bilag 5 Tjærenedbrydning og overfladeareal af koks	109
Bilag 6 DTU totrinsforgasser, Tjæreindhold (RISØ)	122
Bilag 7 Målerapport (DTI)	137
Bilag 8 Tømning af koksbed	151
Bilag 9 Kondensat og vaskevandsanalyser	154
Bilag 10 Afvejning af kondensat, vandfiltre, cyklon og gasfiltre	157
Bilag 11 Analyser af kondensat af VKI	161

Indledning

Denne rapport er en beskrivelse af de resultater, der er opnået på baggrund af forsøgskørslen med 100 kW tottrinsforgasningsanlægget ET, DTU fra den 7. september til den 10. september 1998.

Formål for forsøget var forgasningsreaktoren blevet ombygget med det formål at optimere tjærerreduktionen og minimere varmetabet. Baggrunden for forsøget var til dels at undersøge effekten af ombygningen samt at

- undersøge forhold i den delvise afbrændingszone og i koksbedden
- måle partikelbelastningen og størrelsesfordeling før og efter gasrensningssystemet
- lave undersøgelser af partikler, koks og kondensat
- køre forsøg med motoren.

Rapporten beskriver først ombygningen af 100 kW tottrinsforgasseren, hvorefter der kommer en beskrivelse af de udførte forsøg. Resultaterne af undersøgelserne præsenteres i de efterfølgende kapitler.

Der gives til sidst i rapporten en status for tottrinsprocessen.

Kapitel 1 Ombygning af 100 kW forgasser

Fra sommeren 1996 og frem til marts måned 1998 blev der kørt en række forsøg med 100 kW tottrinsforgasseren på DTU [Bentzen, et al, 1998]. Under disse forsøg blev der foretaget en lang række målinger, og der blev lavet mange undersøgelser. Heraf skal fremhæves partikelundersøgelser, scrubberundersøgelser, tjæremålinger, temperaturmålinger og motorundersøgelser. Efter at resultaterne af disse undersøgelser var sammenlignet med tidligere undersøgelser, blev det besluttet at ombygge forgasningsreaktoren for at reducere tjæreindholdet i gassen, for at få et mindre varmetab, og for at kunne lave detaljerede temperatur- og trykmålinger af koksbedden (se figur 1.1). Oprindeligt design af 100 kW forgasseren ses i [Bentzen, et al, 1998].

1.1 Optimering af lufttilsætningen

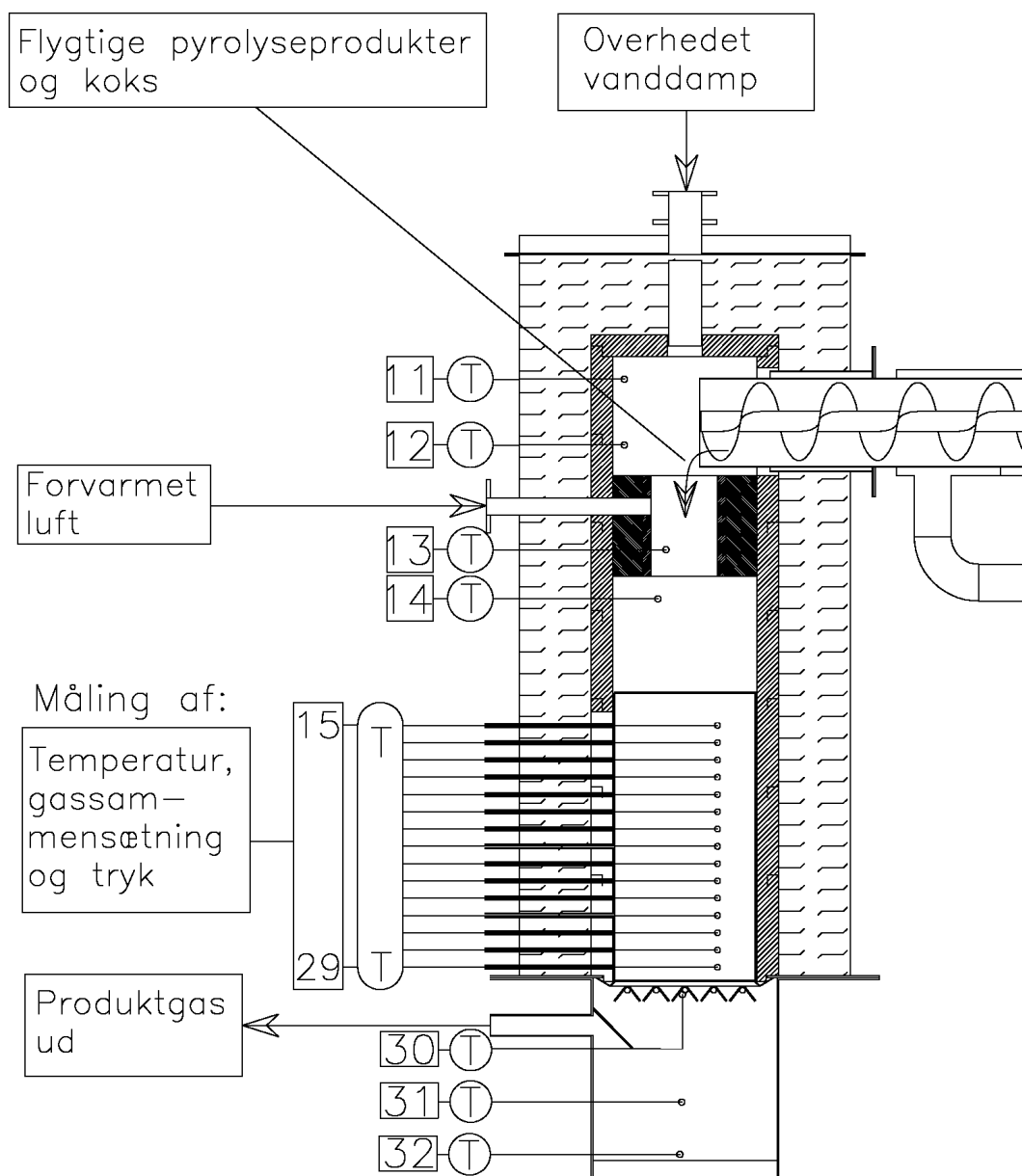
I januar 1998 blev tjæreindholdet i gassen efter pyrolysereaktoren, over koksbedden og i den producerede gas målt (se figur 2.1). Tjæremængden over koksbedden var ca. 10 gange større end den, der var målt på en lille laboratorieopstilling [Brandt & Henriksen, 1998]. Den ringere tjærereduktion kunne delvis forklares ved utilstrækkelig opblanding mellem luft og pyrolyseprodukter, og det blev derfor besluttet at optimere lufttilsætningen. Lufttilsætningen blev tilmed udformet, så varmetabet fra denne meget varme del af reaktoren blev reduceret.

1.2 Tætning af reaktor med foring af højtemperaturstål

I foråret 1998 blev forgasningsreaktoren inspiceret. Samtlige keramikringe var revnede, og det var tydeligt, at der var foregået gasstrømning i den omkringlæggende isolering. Idet det er velkendt, at koksbedden har en tjærereducerende virkning, og da en del af gasserne strømmede uden om koksbedden, blev der indsat en foring af højtemperaturstål (W-nr: 1.4841) i reaktoren for at tætte denne. Udover at strømmingen blev tvunget gennem koksbedden med det hovedformål at reducere tjæremængde, ville varmetabet i reaktoren tillige reduceres.

1.3 Temperatur, tryk og gassammensætning i bedden

På Institut for Energiteknik udføres et Ph.d. projekt i modellering af koksbed. For at have bedst mulige eksperimentelle data blev det besluttet at indsætte et udtag i metalforingen for hver 6. cm i vertikal retning. Der blev konstrueret i alt 15 udtag. Hvert udtag blev konstrueret således, at en sonde kunne forskydes i horisontal retning. Med de enkelte sonder kunne den lokale temperatur og det lokale tryk måles, og gasprøver kunne udtages til gasanalyse.



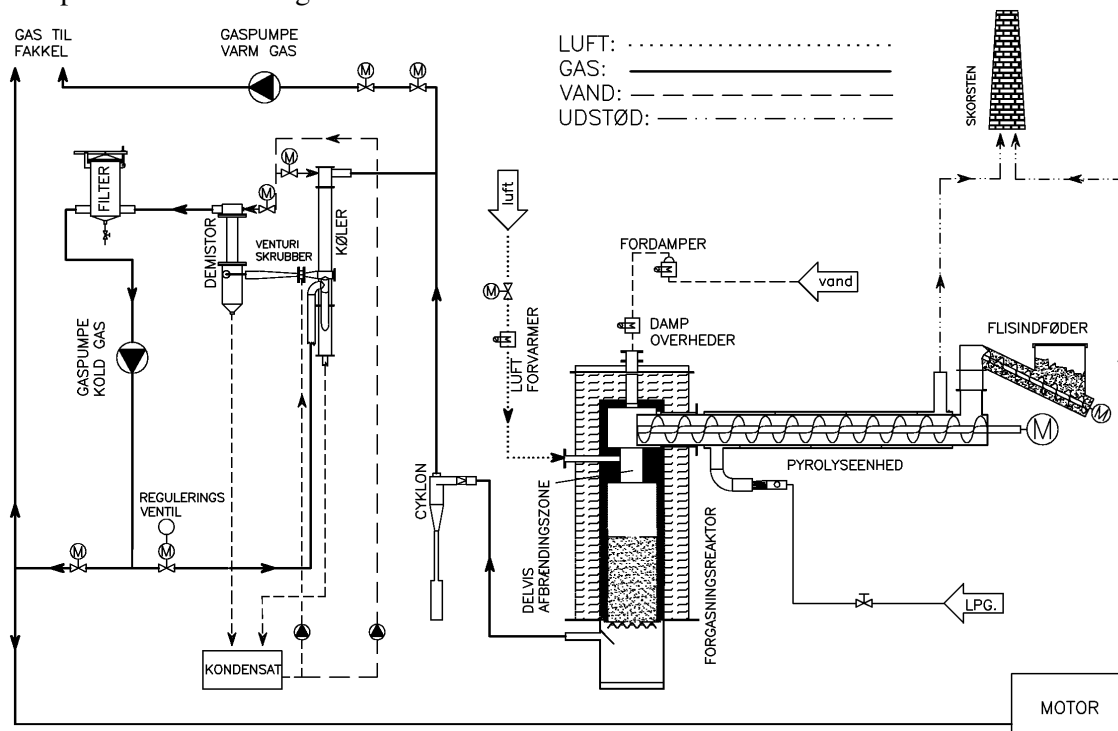
Figur 1.1 Snittegning af 100 kW forgasningsreaktor efter ombygning med højtemperatur metalforing, målesonder, bedre isolering ved lufttilsætning og bedre opblanding mellem luft og flygtige pyrolyseprodukter.

1.4 Ny køler

Gaskøleren blev ved inspektionen forud for forsøget inspiceret. Den var korroderet flere steder, og der blev konstrueret en tilsvarende i syrefast rustfrit stål (AISI 316). Den gamle køler var lavet af AISI 304 og dermed ikke af syrefast stål.

1.5 100 kW tottrinsforgasseren efter ombygningen

På figur 1.2 ses en tegning af 100 kW forgasseren efter ombygningen. En oversigt over målepunkterne ses i bilag 1.



Figur 1.2 100 kW forgasningsanlægget efter ombygningen.

Flis tilføres pyrolyseenheden, hvori den tørres og pyrolyseres. Under pyrolysen omdannes flis til brændbare flygtige bestanddele og koks. Pyrolyseenheden er eksternt opvarmet ved hjælp af en varm røggas. På 100 kW anlægget benyttes propangas som varmekilde, men i et integreret anlæg benyttes motorens udstødningsgas eller den producerede forgasningsgas.

Efter pyrolyseenheden falder koksen ned og danner en koksbed ovenpå en rist. I toppen af forgasningsreaktoren tilsættes vanddamp der sammen med de flygtige bestanddele fra pyrolyseenheden strømmer ned gennem en indsnævring i forgasningsreaktoren. Her tilsættes forvarmet luft, og i denne zone sker der en delvis afbrænding (partiell oxidation) af de flygtige bestanddele og temperaturerne stiger voldsomt (se kapitel 10). De varme gasser strømmer gennem koksbedden hvori endoterme forgasningsreaktioner omdanner koksen til brændbare gasser.

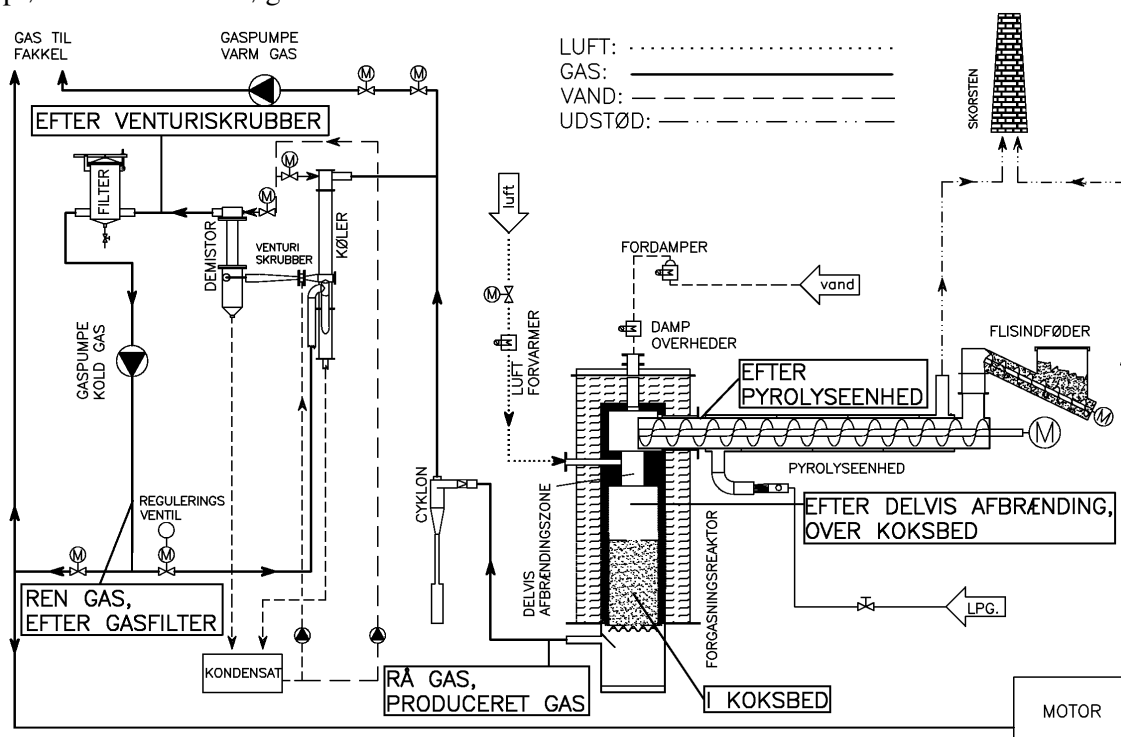
Gassen forlader forgasningsreaktoren ved 750 °C - 800 °C og de største partikler som findes i gassen fanges i en cyklon. Under opstart pumpes den varme gas til en fakkel. Under normal drift køles gassen i en vand-gas køler og vanddampen i gassen kondenseres. Størstedelen af de resterende partiklerne fanges i en venturiskrubber og resten fanges i et efterfølgende gasfilter (se kapitel 7). Gassen pumpes da enten til en fakkel eller til motoren til motorforsøg.

For at regulere trykket i forgasningsreaktoren recirkuleres en lille del af den rensede gas til den urensede gas før venturiskrubberen. Da gaspumpen er en volumetrisk maskine, opnås det herved samtidigt at gasflowet gennem venturiskrubberen holdes konstant.

Kapitel 2 Forsøgsplan

2.1 Beskrivelse af planlagte målinger

I dette afsnit beskrives kort baggrunden for de enkelte forsøg. Resultaterne af målingerne ses i de respektive kapitler. På figur 2.1 ses de steder på forgasningsanlægget, hvor der er taget prøver ud under forsøget.



Figur 2.1 Oversigt over 100 kW forgasseren med angivelse af målesteder for tjæremålinger, gassammensætning og partikler.

2.1.1 Tjæremålinger

Som beskrevet i kapitel 1 var hovedformålet med forsøget at undersøge, hvorvidt ombygningen af lufttilsætningen og af reaktorbunden havde den forventede reducerende effekt på tjæreindholdet i gassen. For at kunne sammenligne forskellige tjæremålemetoder blev det besluttet, at DTI (Finn Pedersen), DTU (Peder Brandt) og RISØ (Elfinn Larsen) skulle måle tjæreindholdet så vidt muligt samtidigt. De tre målemetoder er forskellige, så ved at lave samtidige målinger kan resultatet af ombygningen og målemetoderne holdes op mod hinanden samtidigt. Finn Pedersen og Peder Brandt lavede parallelle målinger i den producerede gas den 9. september og den 10. september. Elfinn Larsen målte tjæreindholdet i den producerede gas den 9. september umiddelbart efter Peder Brandt og Finn Pedersen.

Derudover målte Peder Brandt tjæreindholdet efter pyrolyseenheden og over koksbedden, hvorved tjærereduktionen ved delvis afbrænding (partiell oxidation) og tjærereduktion ved gassens passage gennem koksbedden kunne bestemmes. Finn Pedersen målte tillige tjæreindholdet i den rensede gas. Resultaterne af tjæremålingerne præsenteres i kapitel 6.

2.1.2 Temperaturmålinger

Temperaturerne i pyrolyseenheden, i den delvise afbrændingszone, i forgasningsreaktoren og i gasrensesystemet datalogges hvert minut. Se kapitel 3 og 10.

Forholdene i en koksbed modelleres af Ph.d. studerende Benny Gøbel, og det blev derfor planlagt at kortlægge temperaturerne i koksbedden. Ved ombygningen af reaktoren var der konstrueret sonder, så der kunne laves temperaturmålinger i reaktorens tværsnit for hver 6 cm vertikalt ned gennem reaktoren (se figur 1.1). Temperaturforholdene i koksbedden afhænger i høj grad af temperaturforholdene over koksbedden. Måling af gastemperaturer med termoelementer kan give fejlagtig information, idet termoføleren måler en temperatur der afhænger af den lokale gastemperatur og af baggrundsstrålingen. For at få en mere præcis angivelse af gastemperaturen skulle Sønnik Clausen (RISØ) måle gastemperaturen ned gennem den delvise afbrændingszone ved infrarød temperaturmåling.

Resultaterne af temperaturmålingerne præsenteres i kapitel 3 og 10.

2.1.3 Partikelmålinger

Fra efteråret 1997 og frem til sommeren 1998 var der udført et stort arbejde vedrørende beskrivelse af partikler fra forgasningsprocesser. Der var blandt andet udført to eksamensprojekter omhandlende henholdsvis karakterisering af partikler [Hansen, 1998] og soddannelse i forgasningsprocesser [Ravn & Rousing, 1998]. Derudover var der udført en række forsøg med henblik på optimering af scrubbersystemet [Bentzen et. al., 1998].

De vigtigste resultater af undersøgelserne er:

- Partikler fra medstrømsforgassere er fortrinsvis sfæriske sodpartikler der er cirka 70 nm i diameter.
- De agglomereres til større partikler i størrelsen 0,2-2 μm , med en middeldiameter på ca. 0,5 μm .
- Sodpartiklerne dannes ud fra pyrolysegasserne ved høje temperaturer, og temperaturen og vanddampkoncentrationen er betydende for partikelmængden.
- Sodpartiklerne har sandsynligvis grafitlignende struktur.
- Venturiscrubberen kunne ikke optimeres, således at tilfredsstillende rensning blev opnået.
- Et simpelt gasfilter (papirfibre), der var placeret efter venturiscrubberen, havde stor renseseffekt.

Det skulle undersøges hvorvidt ombygningen af reaktoren ville resultere i andre partikelmængder eller i en anden størrelsesfordeling. Der skulle også laves yderligere undersøgelser med gasfiltre og yderligere karakterisering af sodpartiklerne.

Resultaterne af partikelmålingerne og undersøgelserne præsenteres i kapitel 7 og 8.

2.1.4 Gasrensning

Idet partiklerne i foråret 1998 var karakteriserede som sod, og da venturiscrubberne ikke rensede disse partikler tilfredsstillende, skulle alternative rensemetoder afprøves. Papirfiber filtrene havde tidligere vist sig at være særdeles effektive. Der blev fremskaffet en række special-fremstillede fiberfiltre til rensning af små partikler. Resultaterne af disse forsøg er beskrevet i kapitel 7.

2.1.5 Gassammensætning

DTU og DTI målte gassammensætningen kontinuerligt igennem forsøget på gasanalyser, og Peder Brandt målte gassammensætningen efter pyrolysen, over koksbedden og i den færdige gas (ren gas) i forbindelse med tjæremålingerne, se figur 2.1. DTI's gasanalyser blev i stor udstrækning brugt til at analysere gassammensætning i forskellige niveauer i koksbedden.

Resultaterne af målingerne af gassammensætningen er beskrevet i kapitel 4.

2.2 Det planlagte forsøgsforløb

For at få målt og analyseret resultaterne af ombygningen var et stort måleprogram planlagt. Bortset fra få tidsforskydninger og enkelte ændringer blev målinger udført efter planen. Forsøget var planlagt til at vare fra mandag d. 7. september kl. 8 til torsdag d. 10. september kl. 17. Om mandagen skulle forgasseren varmes op, og det forventedes at stabil drift kunne opnås i løbet af natten til tirsdag. Der skulle således laves forsøg og måles tirsdag, onsdag og torsdag (se tabel 2.1).

Planlagt tids- og forsøgsplan:

Måling	Person	Tidspunkt
Tjæremåling	Peder Brandt, DTU	onsdag kl 9-12 og 16-19 samt torsdag 9-12
Tjæremåling	Finn Petersen, DTI	onsdag kl 9-12 og 16-19 samt torsdag 9-12
Tjæremåling	Elfinn Larsen, RISØ	onsdag kl 12-16.
IR- Temperaturmåling	Sønnik Clausen RISØ	tirsdag 9-16
Temperatur og trykmålinger	Benny Gøbel, DTU	tirsdag, onsdag og torsdag 9-16
Måling af partikelfordeling	Morten Thellefsen, DTU	tirsdag 9-17
Måling af partikelmængde	Claus Hindsgaul, DTU	tirsdag 9-17, onsdag 13-21 og torsdag 9-17.
Motorundersøgelser	Troels Petersen, DTU	tirsdag og onsdag 8-20.30 samt torsdag 8-17
Afprøvning af specielt gasfilter.	Jens Dall Bentzen, DTU	torsdag.
Gassammensætning	Finn Petersen, DTI	løbende
Temperaturer, tryk og flow	Jens Dall Bentzen, DTU	løbende

Tabel 2.1 Forsøgsplan for forsøget i uge 37 1998.

2.2.1 Effekt af reduceret vanddamptilsætning

Det blev besluttet at tilføre en vanddampmængde svarende til et biomasse:vanddamp forhold på 1:1. Dette forhold (der betegnes "normal" vanddamptilsætning) var blevet benyttet i de tidligere forsøg med 100 kW forgasseren og for at kunne sammenligne målinger med tidligere resultater var det nødvendigt at bibeholde dette forhold. For at måle effekten af reduceret vanddamptilsætning var det planlagt at stoppe for den ekstra vanddamptilsætning tirsdag kl 14-16 og hele torsdag. Følgende parametre kunne derved måles med normal og med reduceret vanddamptilsætning:

- Temperaturer over, i og under den partielle oxidationzone ved IR temperaturmåling.
- Temperaturer i koksbedden.

- Gassammensætningen.
- Partikelmængden.
- Størrelsesfordelingen af partiklerne
- Tjæremængde.

2.2.2 Pyrolysebetingelser

Ombygningen var hovedsageligt sket med baggrund i ønsket om større tjærereduktion både i den delvise afbrænding samt over koksbedden. For at undersøge effekten af tjærereduktion over den delvise afbrænding var det vigtigt at flisen blev pyrolyseret færdig i pyrolyse-reaktoren. Der blev derfor skaffet tørt brændsel: bøgeflis fra Junckers industri med en fugtprocent på ca. 32 %. Der blev tørret yderligere på flisen ved at der blev blæst luft ind i bunden af den container, som flisen blev opbevaret i. Dette bevirkede dog, at fugtindholdet i flisen varierede i containeres længde og i højden (se bilag 2). Flisindføringen blev bestemt efter et gennemsnitligt fugtindhold på 27,5 % målt tre steder i containeren forud for forsøget. Udover at køre på tørt brændsel blev temperaturen i pyrolysereaktoren holdt tilpas høj, således at flisen blev fuldstændigt pyrolyseret (se figur 3.7).

Kapitel 3 Forsøgsforløb

I forhold til det i kapitel 2 beskrevne planlagte forsøg skete der visse justeringer under forsøget. De væsentligste ændringer var:

- Koksbedden var meget lille tirsdag morgen, idet forgasningsreaktoren havde været så varm natten igennem, at kun en lille koksbed var bygget op. Ombygningen af reaktoren havde betydet, at varmetabet var væsentligt reduceret, hvorfor lufttilsætningen skulle være væsentlig lavere end ved tidligere forsøg.
- Tirsdag den 8. september, kl. 18.20 blev vanddamptilsætningen reduceret fra 11 til 7 kg/time. Dette medførte at biomasse:vandforholdet i resten af forsøget var ca. 1:0,8.
- Onsdag den 9. september kl. 19.00 skred bedden: En målesonde havde været utæt, så luft var trængt ind i koksbedden, således at en kanal var dannet i den ene side af reaktoren, hvorefter bedden skred sammen. Målesonden blev tætnet, og kanalen blev stoppet hvorefter forsøget fortsatte.
- Onsdag aften var det tydeligt, at der var for lidt flis til at kunne køre forsøg til torsdag eftermiddag. For at have flis til flest mulige målinger torsdag, blev det besluttet af køre forgasseren på ¼ last fra midnat til torsdag morgen.
- Tryktabet over koksbedden blev meget større under dette forsøg end under tidligere flisforsøg, hvilket kunne skyldes, at flisstykkerne dels var mindre end ved tidligere forsøg og dels var flade. Det kunne også skyldes, temperaturerne i forgasseren det første døgn var så høj, at flisen blev forgasset hurtigt, hvorved der blev dannet et tykt lag aske eller smuld på risten.

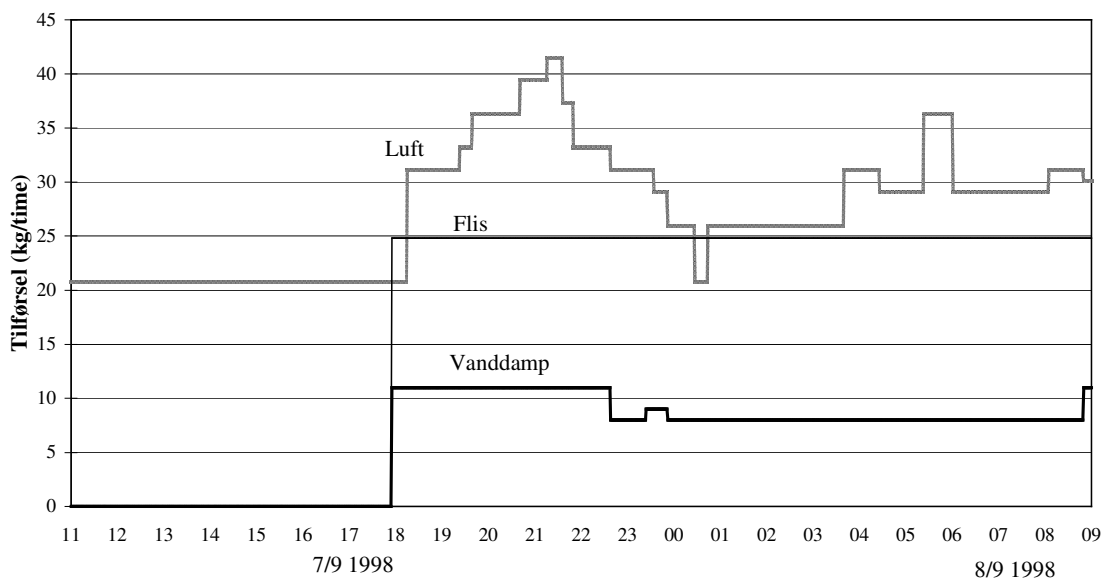
I det følgende gennemgås forsøget. Gennemgangen deles i opstart og selve forsøget. På figurerne 1.1, 2.1 og i bilag 1 ses målestederne på forgasningsanlægget, der refereres til på figurerne i dette kapitel. På figur 3.5 ses en oversigt over de væsentligste driftsdata og tidspunkt for målingerne under forsøget.

3.1 Opstart

Efter gennemgang af anlægget blev opvarmningen påbegyndt mandag d. 7. september, kl. 11.00. Opvarmningen foregår ved, at en gasbrænder brænder ned gennem skuehullet i toppen af reaktoren. En begrænset mængde forvarmet luft tilsættes gennem luftdyserne for at skabe turbulens og dermed bedre varmeovergang til reaktorvæggen.

Klokken 15.50 blev gasbrænderen, der opvarmer pyrolyserøret, tændt, og kl. 17.55 blev flisindfødningsstartet. Der blev indfyret 24,8 kg flis i timen. Indfødningsmængden var bestemt ud fra et fugtindhold i flisen på 27,5 % og med ønsket om at indfyre 100 kW (øvre brændværdi). Damptilsætningen blev sat til 11 kg/time, hvilket svarer til et biomasse:vanddampforsøghold på 1:1.

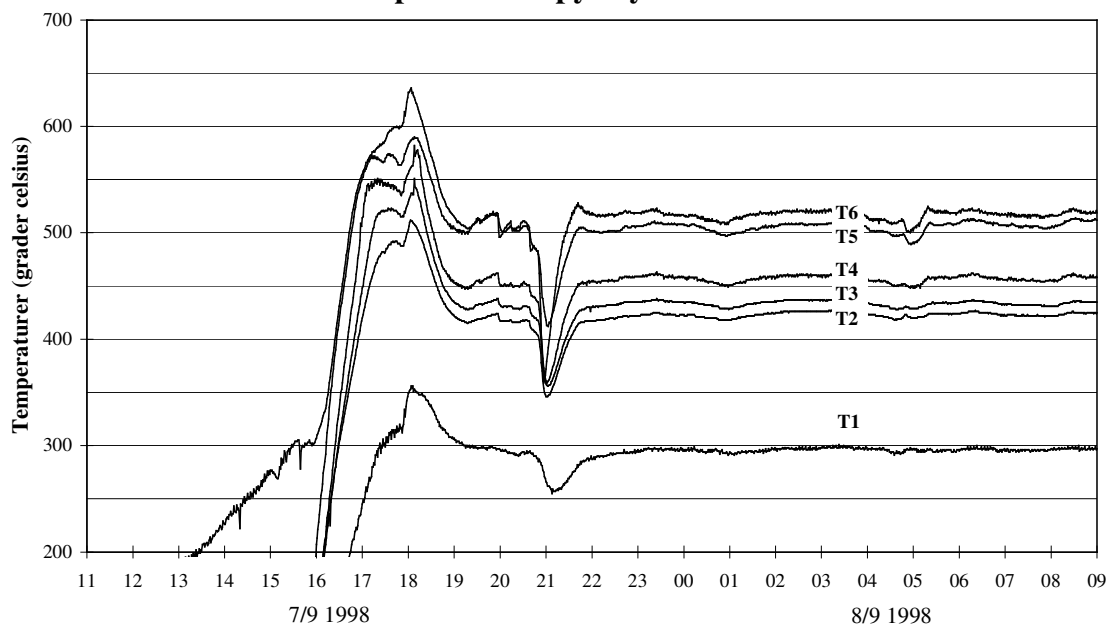
Tilførsel af flis, luft og vanddamp til forgasser under opstart



Figur 3.1 Tilførsel af luft, flis og vanddamp under opstarten.

I modsætning til tidligere forsøg blev luftmængden justeret flere gange under opstarten (se figur 3.1). Før ombygningen var lufttilførslen ca. 35 kg luft/time.

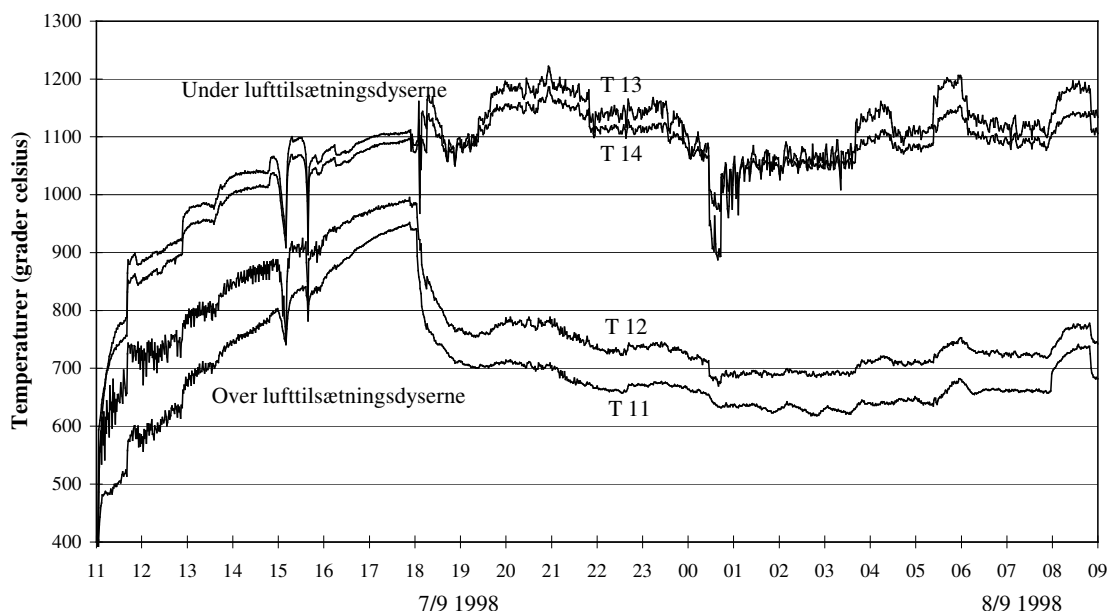
Temperaturer i pyrolyseenheden



Figur 3.2 Temperaturer i pyrolyseenheden under opstart. (se bilag 1)

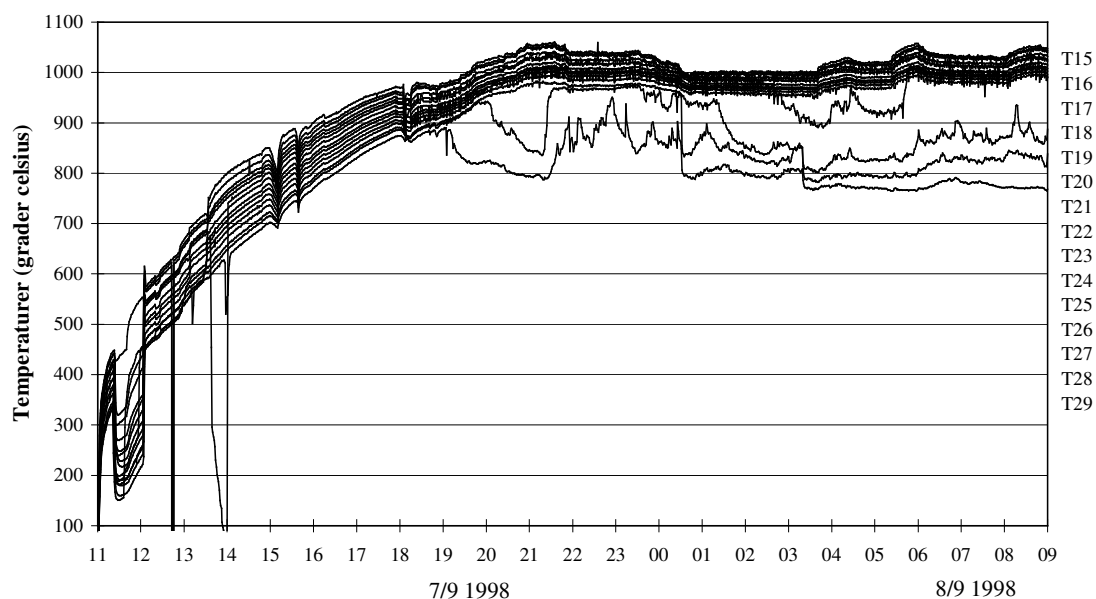
Kl. 15.50 blev gasbrænderen, der opvarmer pyrolyseenheden, tændt, og kl. 17.55 blev flisindfødingen startet. Ca. kl. 21 blev der lavet justeringer af gasbrænderen til pyrolyseenheden (se figur 3.2).

Temperaturer i delvis afbrænding



Figur 3.3 Temperaturer i den delvise afbrændingszone under opstart.

Temperaturer i koksreaktoren



Figur 3.4 Temperaturer i forgasningsreaktoren under opstart.

Lufttilsætningen blev justeret under opstarten, således at temperaturen i bunden af bedden var ca. 800°C. Forgasningsbetingelserne var derved så gunstige, at der efter 15 timer ikke var opbygget mere end ca. 15 cm koksbed, se fig. 1.1, 3.3 og 3.4. Dette svarer ca. til 30 liter koksbed, hvilket skal ses i forhold til, at der var tilført forgasseren ca. 1 m³ koks.

Da forsøget blandt andet gik ud på at bestemme koksbeddens tjæreducerende virkning, blev lufttilsætningen justeret ned, så temperaturniveauet i koksbedden blev lavere, hvorved koksomsætningen blev lavere og derved kunne koksbedden bygges op.

3.2 Beskrivelse af forløb under måleprogram.

3.2.1 Tirsdag d. 8. september

Koksbedden var meget lille tirsdag morgen, idet lufttilsætningen havde været stor, og dermed var temperaturen og koksomsætningen høj. For at have ens betingelser under målingerne tirsdag blev det besluttet at fastholde tilførselmængden af luft, biomasse og vanddamp under måleprogrammet.

Måleprogrammet forløb planmæssigt om tirsdagen. Morten Thellefsen fra Kemiteknik på DTU og Claus Hindsgaul, DTU, målte partikelbelastning og størrelsesfordeling.

Kl. 10.40 blev gasmængden til pyrolyseenheden justeret op, så temperaturerne i pyrolyseenheden steg, hvorved der sikredes størst mulig pyrolyseringsgrad.

Sønnik Clausen (RISØ) målte gastemperaturerne over koksbedden og koksbeddens overfladetemperatur mellem kl. 11.30 og kl. 12.50. Kl. 14.45 blev damptilsætningen sat ned til 3 kg/time hvorved biomasse:vanddampforholdet blev ca. 2:1. Mellem kl. 15.20 og kl. 16.00 målte Sønnik Clausen gastemperaturerne over koksbedden og koksbeddens overfladetemperatur ved reduceret vanddamptilsætning. Det kunne imidlertid ses, at målingerne har påvirket temperaturen i reaktoren, idet måleproben var vandkølet. Der kan således være målt lavere temperaturer, end der var i reaktoren, når måleproben ikke var i reaktoren. Det blev derfor aftalt med Sønnik Clausen at der skulle foretages temperaturmålinger dagen efter med et sugepyrometer, som ikke er kølet.

Luft og damptilsætningen blev justeret efter tirsdagens måleprogram og endte på følgende indstilling: Luft 24,9 kg/time og damp 7 kg/time. Flisindfødningsen blev holdt fast på 24,8 kg/time. Se figur 3.6.

3.2.2 Onsdag d. 9. september

Koksbedden var vokset i løbet af natten hvilket ses på figur 3.11 og 3.12. Tryktabet over koksbedden steg hurtigt i løbet af formiddagen; men ved jævnligt at aktivere risten blev tryktabet reduceret til acceptable niveauer (figur 3.12).

Luft, vanddamp og flisindfødningsen blev ikke ændret hele dagen. (Figur 3.6)

Peder Brandt og Finn Pedersen lavede tjæremålinger om formiddagen.

Benny Gøbel målte temperaturer på tværs af bedden fra kl. 12.00-15.00.

Ca. kl. 15.00 målte Sønnik Clausen gastemperaturer med sugepyrometer.

Ca. kl. 18.40 startede Peder Brandt og Finn Pedersen endnu en tjæremåling; men kl. 19.00 gik anlægget i nedlukning. Bedden var skredet, idet en målesonde havde været en smule utæt, således at luft var trængt ind i koksbedden, som var brændt/forgasset væk i den ene side af reaktoren. Målesonden blev tætnet og forsøget fortsatte.

Onsdag aften var det tydeligt, at der var købt for lidt flis. For at have flis til flest mulige målinger torsdag, blev det besluttet af køre forgasseren på ¼ last fra midnat til torsdag morgen.

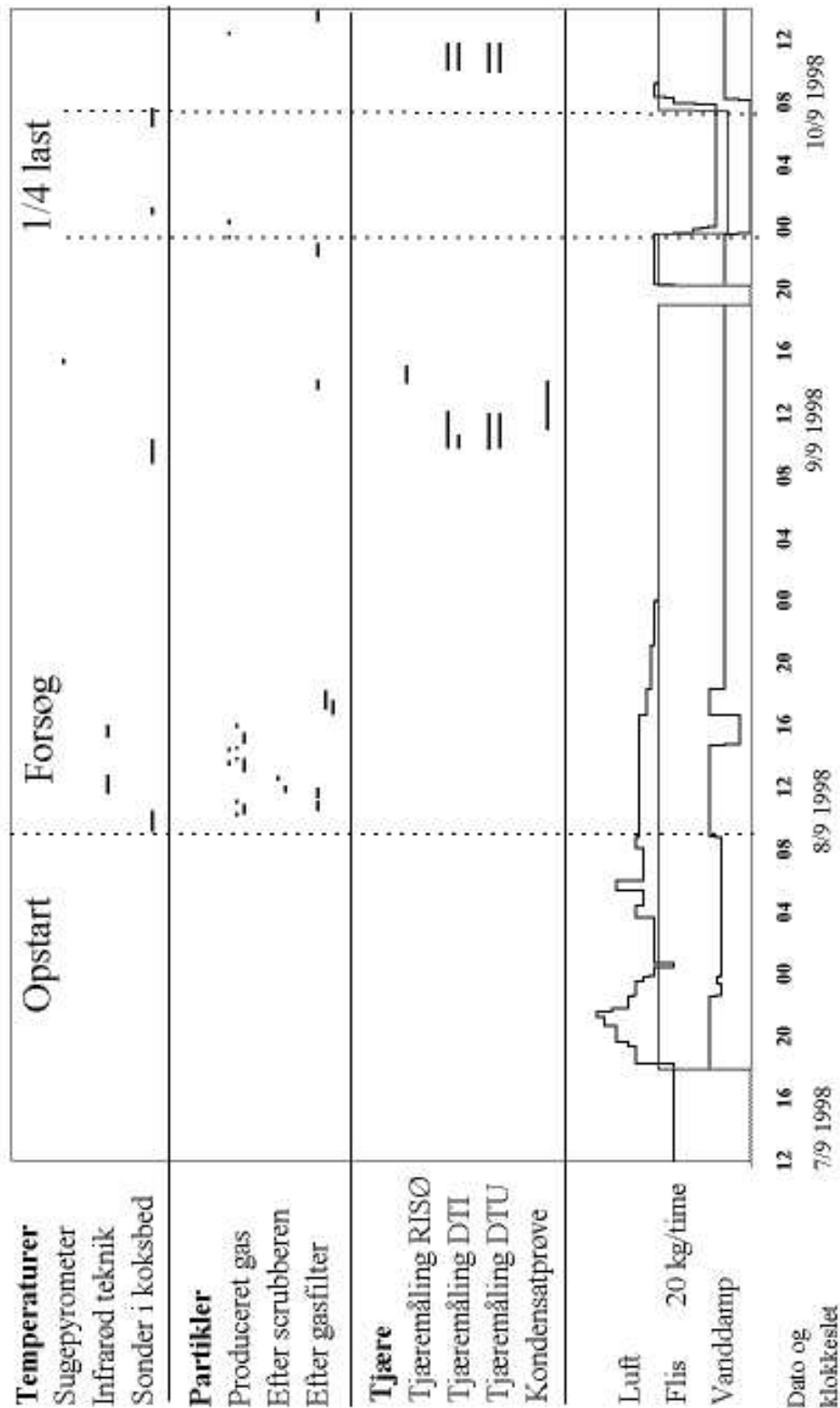
3.2.3 Torsdag d.10. september

Klokken 7.30 blev forgasseren sat til fuld last.

Fra kl. 10.00-12.00 lavede Peder Brandt og Finn Pedersen tjæremålinger. Under tjæremålingen steg tryktabet over koksbedden til 500-600 mmVS.

Efter tjæremålingerne blev rensningsgraden af et andet gasfilter målt. Herefter var forsøgene afsluttede, og anlægget blev planmæssigt stoppet.

Oversigt over målinger under forsøg

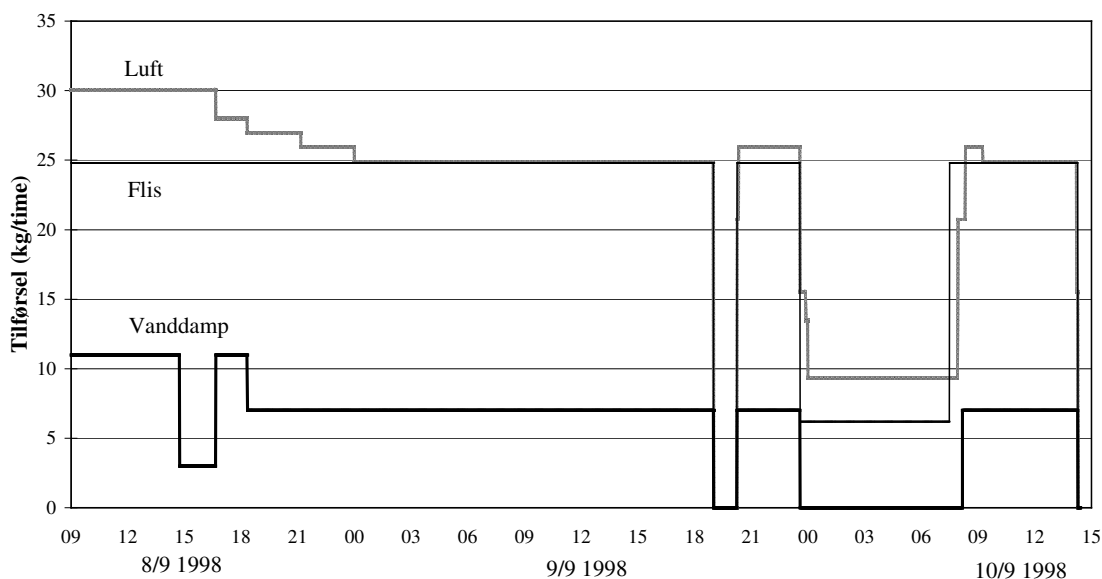


Figur 3.5 Oversigt tidspunkt og varighed af temperatur-, partikel- og tjæremålinger under forsøget, hvor de væsentlige driftsparametre luft-, vanddamp- og biomassetilsætning tillige angives.

3.3 Temperatur-, tryk- og flowforhold over hele forsøget

I det følgende vises udvalgte kurver fra forsøget.

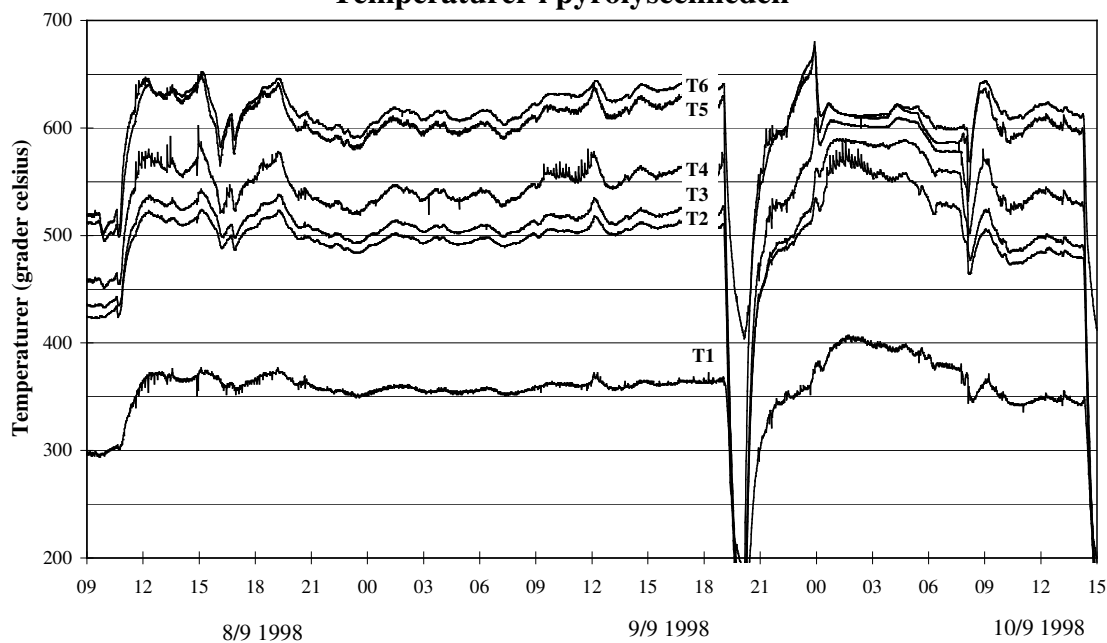
Tilførsel af flis, luft og vanddamp til forgasser under forsøg



Figur 3.6 Tilførsel af luft, flis og vanddamp under forsøget.

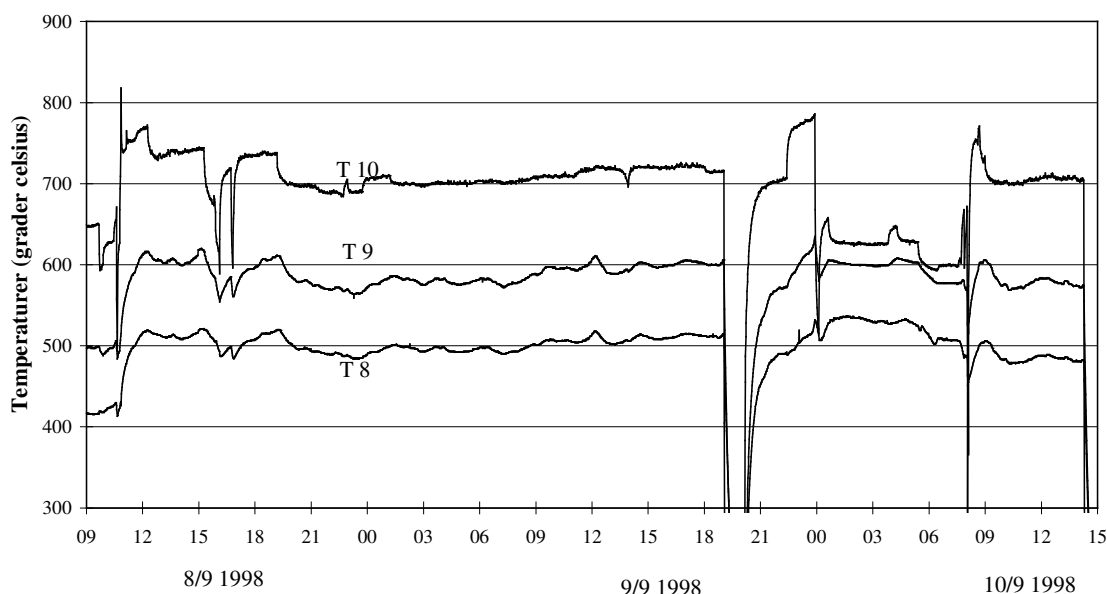
Under måleprogrammet d. 8. september blev lufttilsætning holdt på ca. 30 kg/time. Koksbedden var dog ganske lille og byggede ikke op, så efter endt måleserie blev luftmængden justeret ned til ca. 25 kg/time.

Temperaturer i pyrolyseenheden



Figur 3.7 Temperaturer i pyrolyseenheden under forsøget.

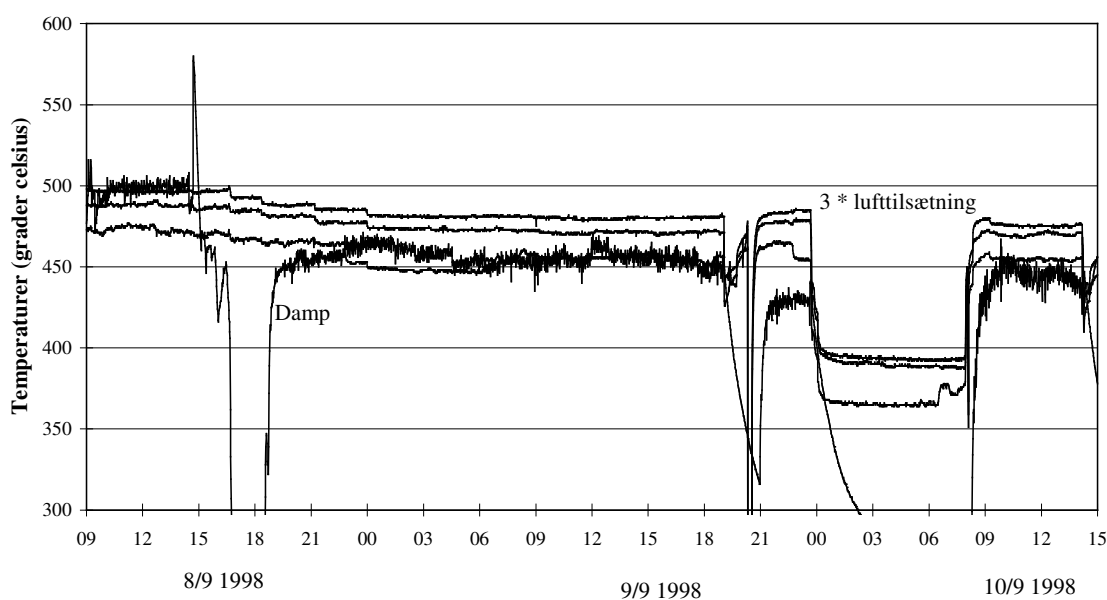
Temperaturer af røggassen i pyrolyseenhedens røggaskanal



Figur 3.8 Temperaturer af røggassen i pyrolyseenhedens røggaskanal

På figur 3.7 og 3.8 ses henholdsvis temperaturerne i pyrolyseenheden og i pyrolyseenhedens røggaskanal. Kl 10.40 d. 8. september blev gas- og luftmængden til den eksterne opvarmning af pyrolyseenheden justeret op, så temperaturerne i pyrolyseenheden steg, hvorved størst mulig pyrolyseringsgrad blev sikret.

Temperaturer af damp og luft der tilsættes forgasseren

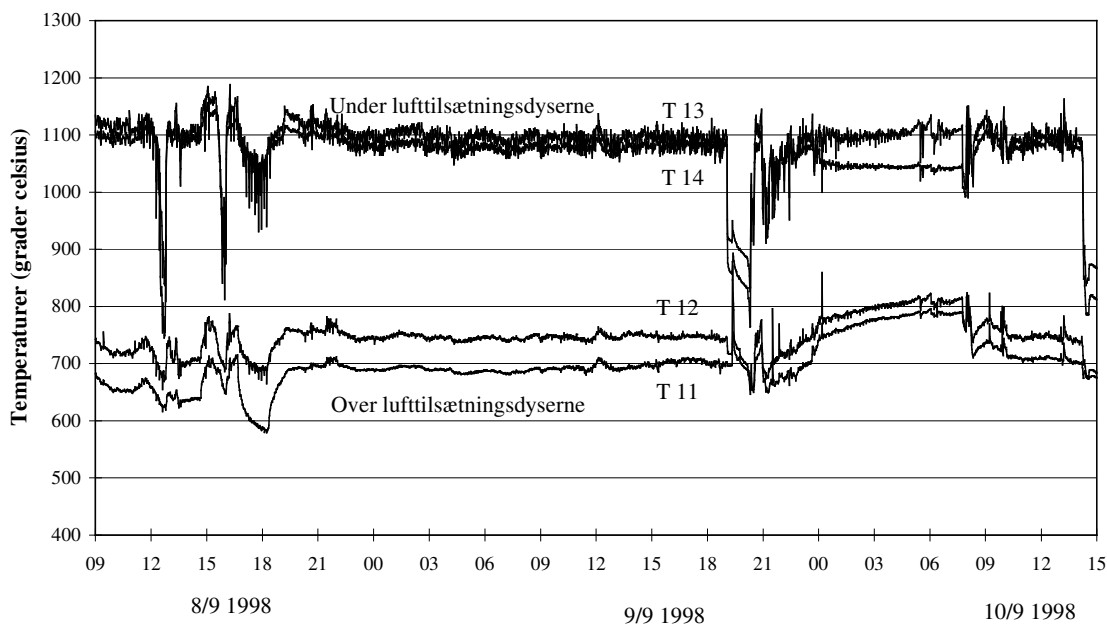


Figur 3.9 Temperaturer af damp og luft der tilsættes forgasseren

På figur 3.9 ses temperaturerne af den damp og luft, der tilsættes forgasningsreaktoren. Det ses, at temperaturerne er lidt lavere end under tidligere forsøg. I en tottrinsforgasser, hvor

temperaturerne opnås ved varmeveksling med rågassen og motorens udstødningsgas, vil man kunne forvente højere temperaturer og dermed højere energivirkningsgrad.

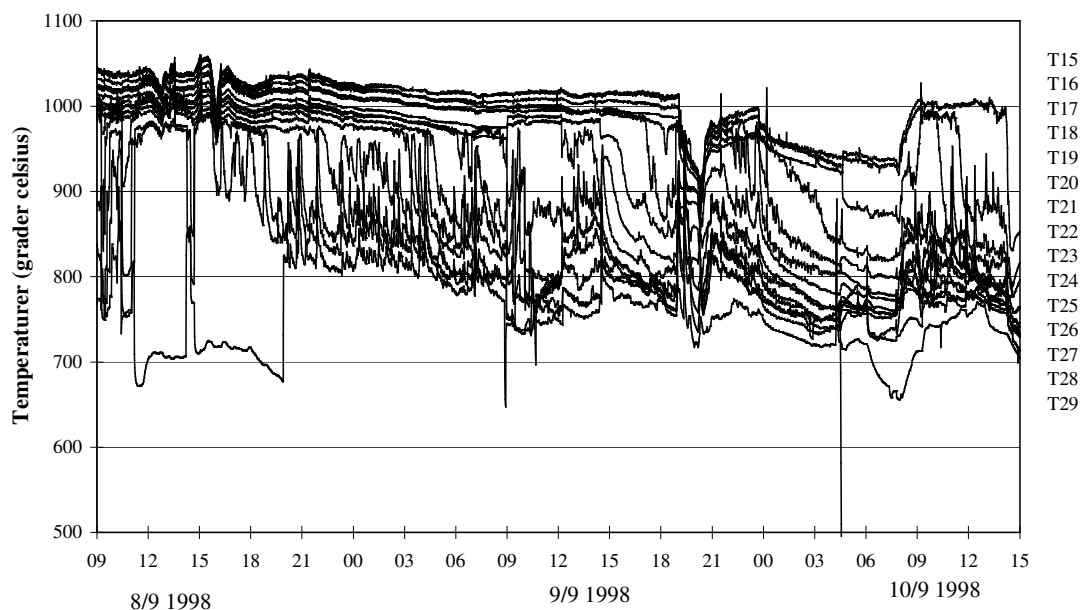
Temperaturer i delvis afbrænding



Figur 3.10. Temperaturer i delvis afbrænding under forsøget.

På figur 3.10 ses temperaturerne i den delvise afbrændingszone under forsøget. Det ses, at temperaturmålingen påvirkes meget af RISØ's målinger d. 8. september ca. kl. 13.00 og 16.00.

Temperaturer i koksbedden



Figur 3.11. Temperaturer i forgasningsreaktor under forsøget.

På figur 3.11 ses temperaturerne i forgasningsreaktoren under forsøget.

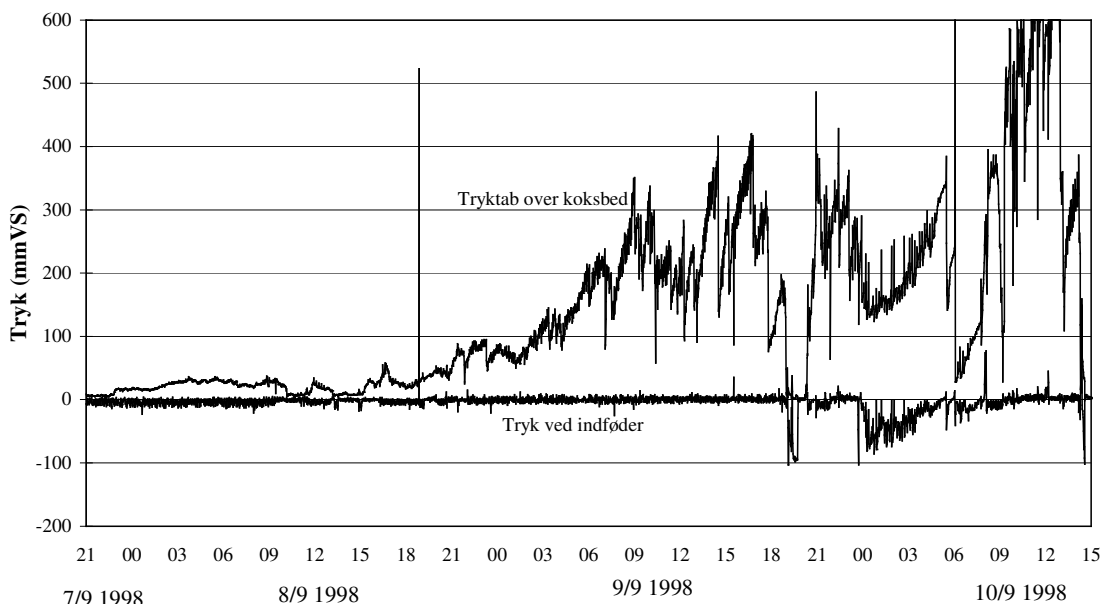
Temperaturerne omkring 1000 °C måles over koksbedden. Det ses, at temperaturniveauet over koksbedden reduceres fra ca. 1050 °C d. 8. september til ca. 1000-1020 d. 9.-10. september, hvor luftmængden er reduceret.

Temperaturerne i koksbedden springer i visse perioder, hvilket skyldes, at sonderne, hvori termofølerne sidder, flyttes. Den 8. september bliver termofølerne flyttet mellem kl. 9.20-9.55, kl. 11.10 og kl. 14.40. Kl. 19.55 bliver T 29 flyttet.

Den 9. september bliver termofølerne flyttet kl. 12.10 og kl. 14.22.

Den 10. september bliver termofølerne flyttet mellem kl. 4.21-4.39 (se også se kapitel 10).

Tryk ved indfødning og tryktab over koksbed



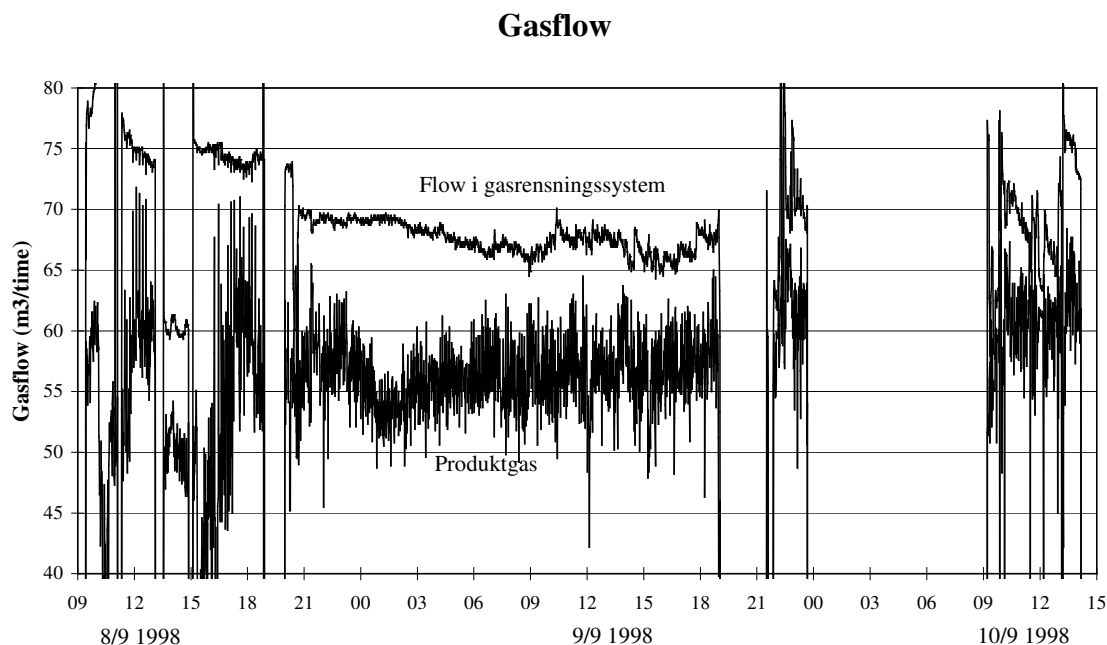
Figur 3.12 Tryk ved indfødning og tryktab over koksbed

Det ses på figur 3.12, at tryktabet over koksbedden udvikledes stille og roligt frem til d. 9. september om formiddagen. Temperaturniveauet i forgasseren havde betydet, at koksomsætningen havde været stor, og at koksbedden derfor kun var ca. 15 cm høj.

Koksbedden voksede i løbet af den 9. september, hvorved tryktabet samtidig steg. Risten blev jævnlige aktiviseret, hvorved tryktabet blev reduceret, idet størstedelen af tryktabet var lige over risten. Ved 19-tiden skete der en gennembrænding af koksbedden, idet en målesonde blev utæt, og der trængte luft ind i koksbedden. Omkring kl. 21.00 var forgasseren i normal drift igen.

D. 10. september var tryktabet over koksbedden var op til 600 mmVS, hvilket var mere end dobbelt så meget i forhold til en række tidligere forsøg (december 97, januar 98, marts 98), beskrevet i [Bentzen, et. al. 1998]. Grunden til det højere tryktab kan dels skyldes den kraftige forgasning og dermed store nedbrydning af flisstykkerne i starten af forsøget, eller det kan skyldes, at flisen, der blev benyttet, var mindre stykker end ved tidligere forsøg.

Trykket ved indfødningen ses at være meget stabilt omkring atmosfæretryk under forsøget, undtagen om natten til d. 10. september, hvor forgasseren kørte på ¼ last, og den elektroniske regulering var slået fra.



Figur 3.13. Produktgasflow og flow i gasrensningssystemet.

Det ses på figur 3.13, at produktgasflowet er målt til at være meget ustabil. Det vides ikke, om det var flowmåleren, der var ustabil, eller om flowet havde så store variationer; men udsvingene på flowmåleren er meget store i forhold til tidligere forsøg. Den gasmængde, der ikke blev brugt til motorforsøg, blev brændt af i en fakkel, og denne var meget stabil, hvilket kan indikere at flowet var stabilt, og at flowmåleren var ustabil.

3.4 Forsøg med lastændringer og regulering af koksbed

3.4.1 Lastændringer

Onsdag d. 9. september om aftenen var det tydeligt, at der var købt for lidt flis til at fortsætte på fuld last. For at have flis til flest mulige målinger torsdag, blev det besluttet af køre forgasseren på ¼ last fra midnat til torsdag morgen. Kl. 23.35 blev flismængden justeret ned fra 24,8 kg/time til 6,2 kg/time. Der blev slukket for den ekstra damptilsætning, og luftmængden blev justeret fra 25,9 kg/time til 9,3 kg/time (se figur 3,6). Tilsvarende blev gasmængden til pyrolyserøret justeret ned. Kl. 7.30 d 10. september blev anlægget sat tilbage til almindelig drift igen.

Ned- og opjusteringen forløb særdeles hurtigt og uden problemer.

Under forsøget i marts 1998 (uge 12 forsøget) blev forgasseren som planlagt lukket ned en nat og startet op næste morgen. Denne ned- og opstart forløb ligeledes uden problemer. I løbet af ca. 1 time var forgasseren i normal drift igen.

3.4.2 Regulering af koksbed

Omsætningshastigheden af koks er stærkt temperaturafhængig. Temperaturen i koksbedden justeres hovedsageligt ved at justere på mængden af den tilledte luft: Jo mere luft der tilsættes, jo flere pyrolysegasser afbrændes, og jo højere bliver temperaturen i forgasningsreaktoren. Mængden af koks og dermed højden af koksbedden kan derfor justeres

ved at ændre mængden af tilført luft. Dette ses ved at sammenligne højden af koksbedden (figur 3.11) med forsøgsbetingelserne (figur 3.6) tirsdag d. 8. september og onsdag d. 9. september.

Om tirsdagen var lufttilsætningen ca. 30 kg/time og koksbedden var meget lav igennem hele dagen. I løbet af tirsdag aften blev luftmængden reguleret ned til ca. 25 kg/time, og det ses, at koksbedden i løbet af onsdagen voksede støt.

Modsat kan en for høj koksbed reguleres ned ved at tilsætte mere luft. Dette blev demonstreret under SGF-forsøget i april 1997, se [Bentzen. et al. 1998, bilag 2].

Kapitel 4 Gassammensætning

Gassammensætningen blev kontinuerligt målt med DTI's og DTU's gasanalytatorer og gasprøver blev målt ved gaskromatografi på RISØ. Gassammensætninger er målt efter pyrolyseenheden, over koksbedden, forskellige steder i koksbedden og i den færdige gas.

DTI's gasanalytatorer blev benyttet til at måle gassammensætningen i den producerede gas i forskellige niveauer i koksbedden, over koksbedden og efter pyrolyseenheden. (Se logbogen i bilag 3).

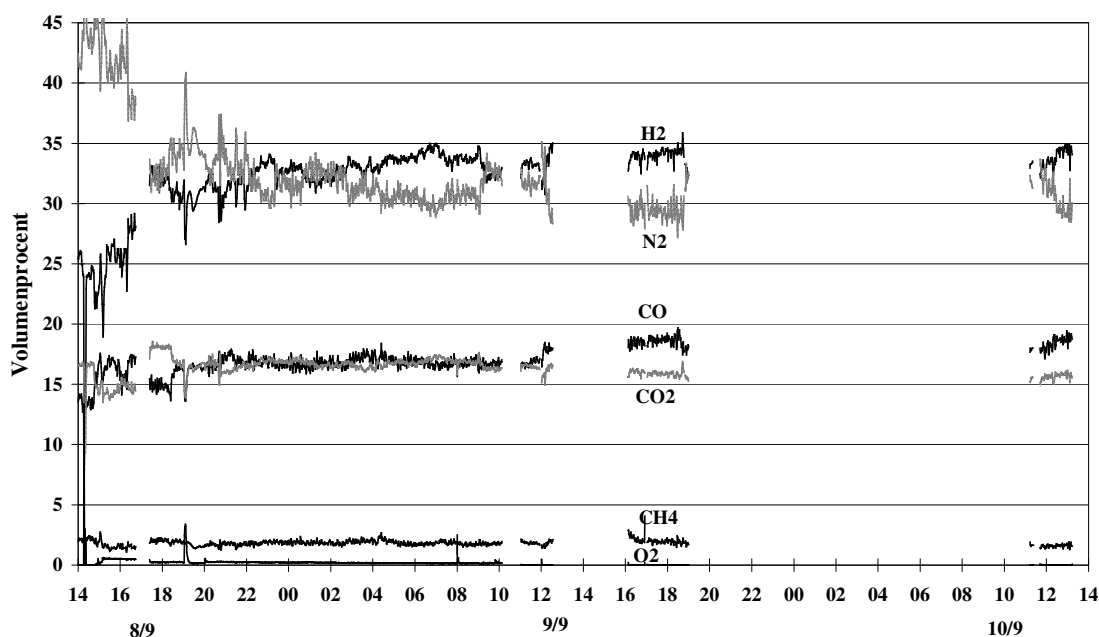
DTU's gasanalytator målte i den producerede gas forsøget igennem. Brintmåleren gik desværre i stykker kort tid efter forsøgets start.

Kurverne med gassammensætningen kan sammenholdes med kurverne med tilført luft, biomasse og vanddamp på figur 3.6.

4.1 Gassammensætning i den producerede gas

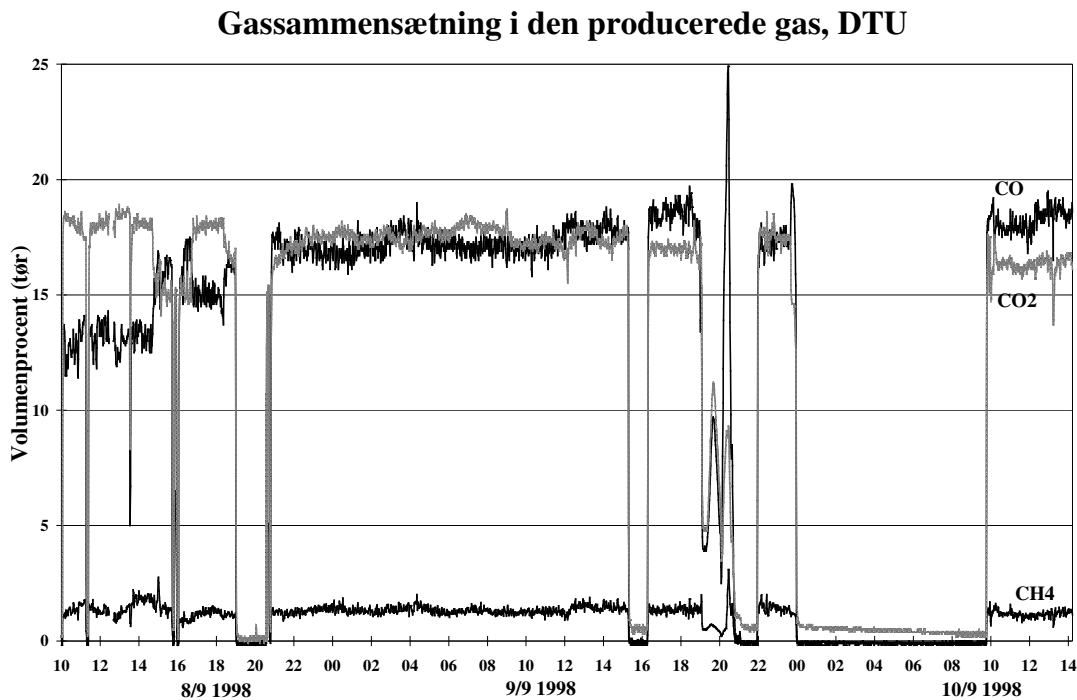
Gassammensætningen i den producerede gas blev målt med DTI's og DTU's gasanalytatorer og gasprøver, udtaget under tjæremålinger, blev målt ved gaskromatografi på RISØ.

Gassammensætning i producerede gas, DTI



Figur 4.1. Gassammensætningen i den producerede gas målt med DTI's gasanalytatorer. Kvælstof indholdet er beregnet ud fra differens.

Den 9. september mellem kl. 9.00-12.00 og den 10. september mellem kl. 10.00 og 12.00 bliver kvælstof og argon tilledt pyrolyseenheden (se kapitel 6 og bilag 5).



Figur 4.2. Gassammensætningen i den producerede gas målt med DTU's gasanalytatorer.

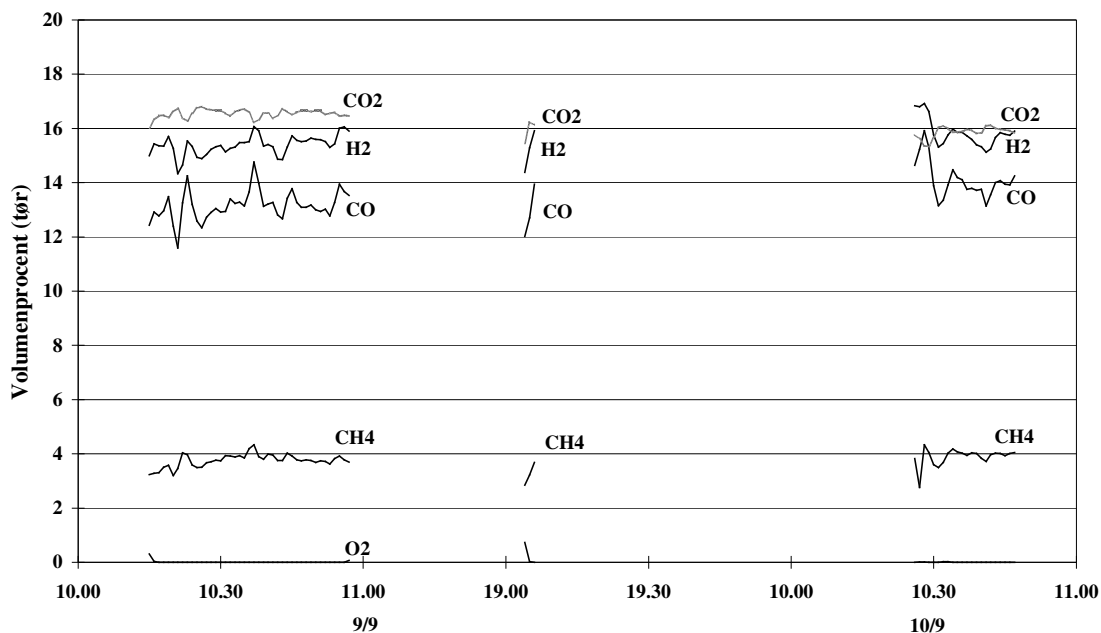
Idet brintmåleren ikke virkede, og da der var støj på iltmåleren, er brint, ilt og kvælstofindholdet ikke med på figur 4.2.

Ved at sammenholde figur 4.1 og 4.2 ses det, at der er god overensstemmelse mellem DTU's og DTI's CO, CO₂ og CH₄ målinger.

4.2 Gassammensætning over koksbedden

Gassammensætningen over koksbedden blev målt med DTI's gasanalytatorer på tre forskellige tidspunkter under forsøget (se bilag 3).

Gassammensætning over koksbed, DTI



Figur 4.3. Gassammensætningen over koksbedden målt med DTI's gasanalytatorer.

Målingen den 9. september omkring kl. 19.00 blev ganske kort. På grund af en utæt temperaturmålesonde kom der luft ind nederst i koksbedden, hvorved der skete en gennembrænding af koksbedden og anlægget blev lukket ned en times tid. Kvælstofindholdet, som ligger på ca. 50 % på tør basis, er ikke medtaget på figuren.

Ved at sammenligne figur 4.3 med figur 4.1 og 4.2 ses det, at den væsentligste ændring af gassammensætningen fra over til under koksbedden er, at brintindholdet stiger markant. Volumenprocenten for brint stiger fra ca. 16 % til ca. 34 %. Dertil kommer, at gasmængden er større efter koksbedden, idet kulstof omdannes til gas.

Den høje brintkoncentration efter koksbedden skyldes hovedsageligt, at gasserne H₂O, CO₂, H₂ og CO indstiller sig efter vand-gasligevægten $\text{H}_2\text{O} + \text{CO} \rightleftharpoons \text{H}_2 + \text{CO}_2$, som er stærkt temperaturafhængig. Da temperaturniveauet og vanddampkoncentrationen i forgasningsreaktoren er afgørende for gassammensætningen og da vanddampkoncentrationen og temperaturen er højst over koksbedden, indstilles ligevægten ved lav brintkoncentration over koksbedden og ved høj brintkoncentration under koksbedden. Dette eftervises i ph.d. projektet: Modellering af koksbed. Se også [Henriksen et. al., 1991].

4.3 Gassammensætning efter pyrolyseenheden

Tjæremålingerne efter pyrolyseenheden tyder på, at pyrolysegasserne er lagdelt i pyrolyseenheden (se kapitel 6). Målingerne af gassammensætningen er derfor sandsynligvis ikke den gennemsnitlige sammensætning efter pyrolyseenheden.

Gassammensætningen efter pyrolyseenheden blev dels målt af Elfinn Larsen, RISØ ved, at gasprøver var opsamlet i gastætte poser og efterfølgende analyseret på gaschromotograf, og dels blev gassammensætningen efter pyrolyseenheden målt med DTI's gasanalyser.

	Gaschromotograf. d. 9/9 kl. 10:38 til 10:58*	Gaschromotograf d. 10/9 kl. 10:35 til 10:55*	Analysebænk 9/9 kl. 16:58. Udtaget 10:28 til 10:38	Analysebænk 10/9 kl. 13:40 Udtaget 10:24 til 10:35
H ₂ [Vol%]	5,0	4,3	0,0	0,0
CO [Vol%]	48,5	45,1	42,6	39,7
CH ₄ [Vol%]	9,6	7,8	25,0**	22,6**
CO ₂ [Vol%]	36,9	42,9	32,4	37,7

* Kulbrinter større end metan er ikke målt, hvorved værdierne er lidt for høje.

** Totale kulbrinter målt ved FID.

Tabel 4.1. Sammensætning af gasprøver udtaget efter pyrolyseenheden. Tør basis. Middelværdi over sample perioden. Tallene er korrigeret for ilt, argon og kvælstof, som tilledtes til pyrolyseenheden under tjæremålingen

Gassammensætningen er måske ikke den gennemsnitlige sammensætning efter pyrolyseenheden, idet der sandsynligvis sker en lagdeling af gasserne.

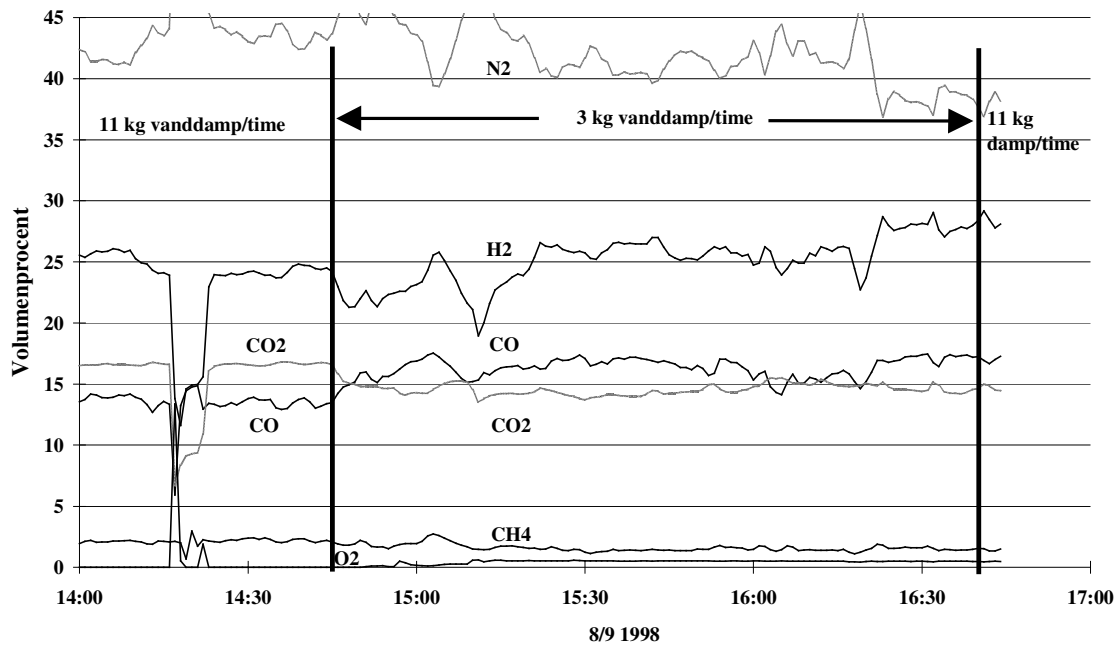
4.4 Gassammensætning i koksbedden

Under forsøget blev gassammensætningen i forskellige niveauer i koksbedden målt. Behandlingen af disse data indgår i Benny Gøbels Ph.d. projekt, som bliver afsluttet i slutningen af 1999.

4.5 Gassammensætning ved reduceret vanddamptilsætning

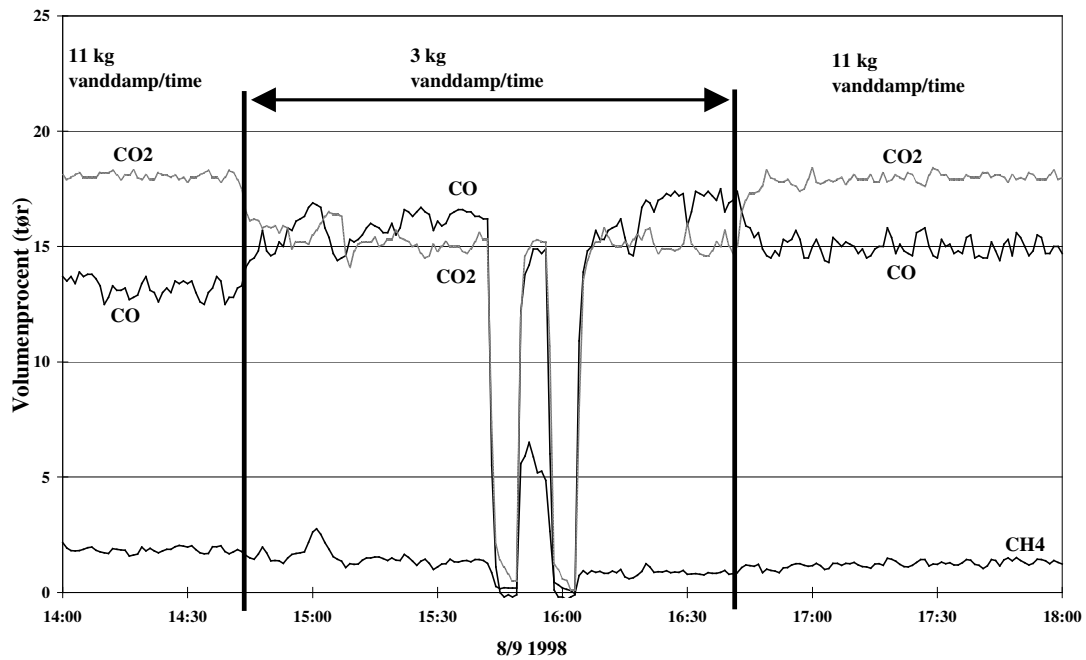
Den 8. september blev vanddamptilsætning reduceret fra 11 kg/time til 3 kg/time hvorved forholdet mellem biomasse (tør) og total vanddamptilsætning ændredes fra 1:1 til ca. 2:1 fra kl. 14.45 til 16.39. Effekten heraf ses især på forholdet mellem CO og CO₂.

Gassammensætning i den producerede gas, DTI



Figur 4.4 Gassammensætningen før, under og efter vanddampproduktion målt med DTI's gasanalyser

Gassammensætning i den producerede gas, DTU



Figur 4.5. Gassammensætningen før, under og efter vanddampproduktion målt med DTU's gasanalyser.

På figur 4.4 og figur 4.5 ses gassammensætningen i den producerede gas før, under og efter en periode hvor vanddamptilsætningen til forgasningsreaktoren var reduceret til ca. det halve. Mængden af biomasse på tør basis og lufttilsætning var uændret.

Det ses, at CO koncentrationen stiger og CO₂ koncentrationen falder ved reduceret vanddamptilsætning, mens H₂ stort set er uændret.

Gassammensætningens afhængighed af forgasningsbetingelser behandles mere detaljeret i Phd projektet "Modellering af koksbed" som afsluttes i slutningen af 1999.

Kapitel 5 Energi- og massebalance

På basis af energi- og massestrømme opstilles energi- og massebalancen for den ombyggede 100 kW forgasser, hvorefter koldgaseffektiviteten og varmetabet udregnes.

Valg af periode for beregninger

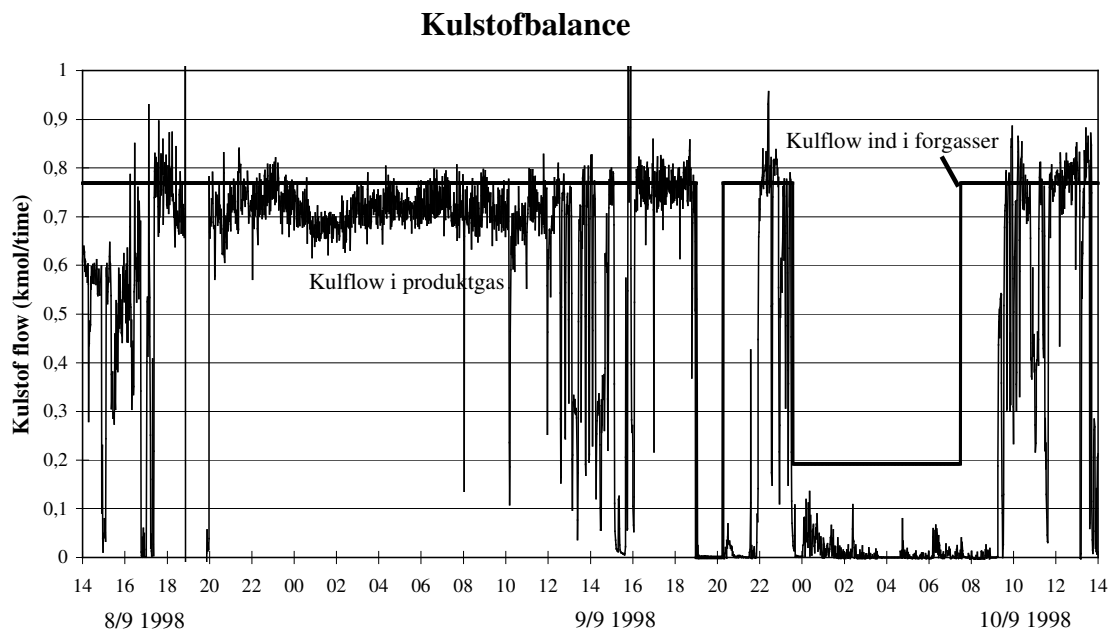
Som grundlag for beregninger af energi- og massebalance er det vigtigt at udvælge en periode, hvor forgasningsanlægget har været stabilt og uden påvirkning, f.eks. af målinger, udefra.

En af de parametre, der gør det vanskeligt at bestemme, om anlægget er stabilt eller ej, er koksbedden. For at vurdere om koksbedden er opbyggende eller aftagende, kan temperaturmålingerne benyttes. Når en termoføler er dækket af koks, falder den målte temperatur væsentligt. Herved kan den aktuelle bedhøjde bestemmes (se figur 1.1 og 3.11).

Kulstofbalance

Alternativt kan kulstofbalancen bestemmes ud fra ind- og ud værdier. Ved stabile forhold skal ind- og ud mængderne af kulstof være de samme.

Tilsvarende kan ilt, kvælstof- og brintbalancen bestemmes for at afstemme den øvrige atombalance.



Figur 5.1 Kulstofbalance for forsøget.

De to kurver på figur 5.1, der viser kulstofflowet til og fra forgasseren, er baseret på henholdsvis flisindfødningsraten (figur 3.6) og på gassammensætningen (figur 4.2) og gasflowet (Se figur 3.13).

Perioden den 9. september kl. 3.00-9.00 vælges som basis for energi- og massebalancerne.

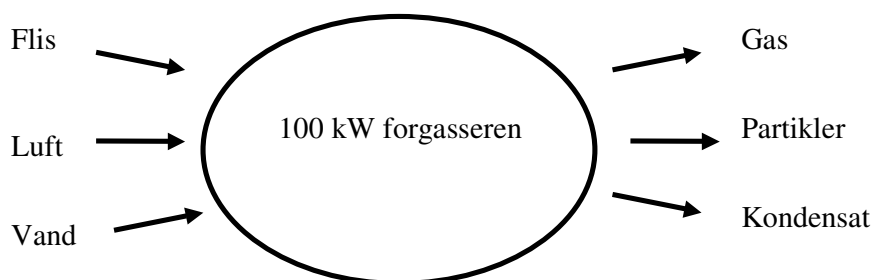
Denne periode er udvalgt, idet der ikke laves forsøg, der kan påvirke energi- og massebalancen, og fordi forgasseren er meget stabil i denne periode. Kl. 0.00 d. 9. september blev lufttilsætningen justeret en lille smule, hvorfor tidsrummets start vælges til kl. 3.00, hvor reaktoren var stabiliseret. Kl. 9.00 påbegyndtes tjæremålinger, hvorfor dette tidspunkt vælges som sluttidspunkt.

Det ses på figur 5.1 og 3.11 at koksbedden er svagt opbyggende i denne periode, og der laves to sæt beregninger. Dels hvor opbygningen negligeres, og dels hvor bedopbygningen tages med.

5.1 Massebalance

Ved at se på ind- og udstrømmene i tidsrummet kl. 3.00-9.00 den 9. september opstilles massebalancen (se figur 5.2):

$$\begin{aligned} \text{Massestrøm ind} - \text{Massestrøm ud} &= \text{Opbygning af koksbed} \\ (\text{Flis} + \text{Luft} + \text{Vand}) - (\text{Gas} + \text{Partikler} + \text{Kondensat}) &= \text{Opbygning af koksbed} \end{aligned}$$



Figur 5.2 Massebalance for 100 kW forgasseren.

Beregningerne på gasflow og gassammensætning tager udgangspunkt i middeltal for minutlige værdier fra d. 9. september kl. 3.00-9.00. Luft- og vanddamptilsætning var fast indstillet i perioden; partikkelkoncentrationen i gassen var ca. 800 mg/Nm³.

Kondensatmængden er summen af den gennemsnitlige kondensatstrøm målt fra kl. 3.50-8.39 d. 9. september og det beregnede fugtindhold i gassen efter venturi skrubberen.

Akkumuleringen af koksbedden beregnes som differencen mellem den indfyrede kulstofmængde og kulstofmængden i den producerede gas:

$$\begin{aligned} \text{Indfyret kulstofmængde} &= 18,23 \text{ kg flis/time} / 23,71 \text{ kg flis/kmol C} * 12,00 \text{ kg kulstof/kmol C} \\ &= 9,22 \text{ kg kulstof/time} \end{aligned}$$

Kulstofmængden i den producerede gas er i perioden bestemt ud fra gassammensætningen og gasflowet hver minut, og middelværdien er beregnet til 8,62 kg kulstof/time

Differencen er således 0,60 kg kulstof/time

Ind	kg/time	Ud	kg/time	Akkumuleret koksbed	kg/time
Flis brændsel	24,8	Gas	45,6	Koksbed	0,6
Vanddamp	7,0	Kondensat	8,9		
Luft	24,9	Partikler	0,04		
I alt	56,7	I alt	54,5	I alt	0,6

Tabel 5.1 Massebalance

I tabel 5.1 ses det, at afvigelsen på massebalancen er ca. 3 %.

5.2 Atombalance

Som en kontrol af massebalancen opstilles en atombalance for forsøget (se tabel 5.2).

På basis af massebalancen og den gennemsnitlige gassammensætning i perioden beregnes atombalancen (Se bilag 4):

H ₂	33,6
CO	16,9
CH ₄	1,9
CO ₂	16,7
N ₂	30,7
O ₂	0,2

Tabel 5.2 Den gennemsnitlige gassammensætning den 9/9 kl 3.00-9.00.

Stof	Molstrøm ind (kmol/time)	Molstrøm ud (kmol/time)	Molstrøm opbygning (kmol/time)	Afvigelse %
Kulstof	0,77	0,75	0,05	-2,8 / +3,7
Brint	2,63	2,55		-3,0
Ilt	1,61	1,56		-3,0
Kvælstof	1,36	1,29		-5,1

Tabel 5.3 Atombalance den 9/9 kl 3.00-9.00.

Det ses af tabel 5.3, at atombalancen stemmer ganske pænt.

5.3 Energibalance

Koldgaseffektiviteten og varmetabet beregnes for 100 kW forgasseren under forsøget og sammenlignes med resultater for forgasseren før ombygningen.

5.3.1 Koldgaseffektivitet

Koldgaseffektiviteten betegner hvor stor en del af energien i flisen der genfindes i den producerede gas (brændværdier ved 25 °C). Ud fra data om indfødningsmængde, gasproduktion og gassammensætning kan koldgaseffektiviteten bestemmes. På basis af følgende gennemsnitsværdier fra perioden den 9. september kl 3.00-9.00 beregnes koldgaseffektiviteten for den øvre og den nedre brændværdi. (Se også bilag 4).

IND

Indfødningsmængde:	24,8	kg/time
Fugtprocent:	26,5	%
Indfyret brændsel (tør)	18,2	kg/time
Øvre Brændværdi	20,0	MJ/kg
Nedre brændværdi	13,0	MJ/kg

UD

Tør gas	47,0	Nm ³ /t
Øvre brændværdi	7,2	MJ/Nm ³
Nedre brændværdi	6,4	MJ/Nm ³

OPHOBNING

Kulstof	0,6	kg/t
Brændværdi	32	MJ/kg

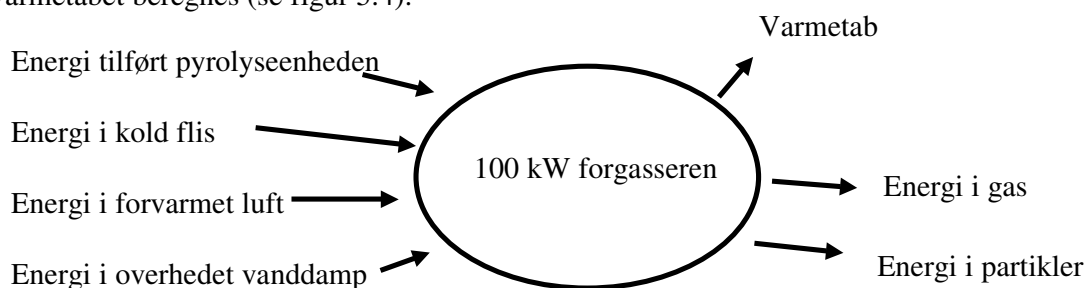
	Indfyret effekt (kW)	Effekt i gas (kW)	Ophobning i koksbed (kW)	Koldgaseffektivitet	
				Med ophobning	Uden ophobning
Øvre brændværdi	101,3	93,4	5,3	97,5 %	92,2 %
Nedre brændværdi	90,7	83,8	5,3	98,3 %	92,4 %

Tabel 5,4 Energiforhold den 9. september kl 3.00-9.00.

Det ses af tabel 5.4, at koldgaseffektiviteten for tottrinsforgasseren er over 90 % selvom ophobningen af koksbedden negligeres. Medregnes ophobningen, bliver koldgaseffektiviteten næsten 100%. Ombygningen af lufttilsætningen ved at isolere det varmeste område bedre og ved at tætnere reaktoren, så det sikres, at gassen strømmer i koksbedden, har altså haft en stor positiv effekt på energiforholdene i forgasseren. Forud for ombygningen var koldgaseffektiviteten bestemt til mellem 86 % og 90 %. Denne er nu hævet til mellem 92 % og 98 %

5.3.2 Varmetab

Ved at betragte pyrolyseenheden og forgasningsreaktoren som ét kontrolvolumen kan varmetabet beregnes (se figur 5.4):



Figur 5.4 Energibalance for 100 kW forgasseren.

Følgende gennemsnitsværdier blev benyttet til at beregne varmetabet for pyrolyseenheden og forgasningsreaktoren:

IND

Indfødningsmængde:	24,8	kg/time
Temperatur af flis	25	°C

Damptilsætning	7	kg/time
Temperatur af damptilsætning	457	°C

Lufttilsætning	24,7	kg/time
Temperatur af lufttilsætning	472	°C

Energitilførsel til pyrolyseenhed i røggaskappen	11,5	kW
--	------	----

UD

Gassammensætning (beregnet ud fra massebalance):

H ₂ O	21,0	%
H ₂	24,2	%
CO	13,8	%
CO ₂	13,5	%
CH ₄	1,6	%
N ₂	26,0	%

Massestrøm af gas ud af forgasser:	46,8	kg/time
------------------------------------	------	---------

Temperatur af gasserne efter koksbed	777	°C
--------------------------------------	-----	----

Ved at opstille energibalancen fås, at varmetabet af pyrolyseenheden og den ombyggede forgasser er 4,3 kW.

Tilsvarende beregning for forgasseren før ombygningen viser, at varmetabet af pyrolyseenhed og forgasser under forsøget i januar 1998 var 11,0 kW.

Varmetabet fra forgasningsanlægget er således reduceret med omkring 60 %. I eksamensprojektet [Fock & Thomsen, 1999] er beregningerne og tilhørende usikkerhedsvurdering beskrevet mere detaljeret.

Kapitel 6 Tjæremålinger

Som tidligere beskrevet er totrins-forgasseren blevet ombygget med henblik på en optimering af tjære-reduktionen i processen. For at kontrollere virkningen af denne ombygning samt for at fastlægge, hvor reduktionen sker, er der under forsøget udtaget gasprøver for tjærebestimelse flere steder i processen. Målingerne blev udført af hhv. Finn Petersen fra DTI Energi, Elfinn Larsen fra Risø og Peder Brandt fra DTU. I nedenstående tabel 6.1 er vist en oversigt over de udførte målinger. Målestederne er vist på figur 2.1.

	9/9-98	10/9-98
Efter pyrolyseenhed	DTU	DTU
Over koksbed	DTU	DTU
Produceret gas / Rå gas	DTU DTI RISØ	DTU DTI
Efter gasfilter / Ren gas	DTI	DTI

Tabel 6.1. Udførte tjæremålinger (se figur 2.1).

Målingerne udtaget i den producerede gas er søgt udtaget samtidig for DTU's og DTI's vedkommende. Dette giver mulighed for direkte sammenligning af resultaterne.

I det følgende er givet en kort beskrivelse af de anvendte tjæremålemetoder. For en mere detaljeret beskrivelse henvises til de respektive målerapporter / arbejdsnotater i bilag 5, 6 og 7.

6.1 Målemetoder

DTI :

Målingerne er udført i henhold til den svenske standard SP 1071.

Gasprøven er udtaget isokinetisk gennem en uopvarmet sonde. Fra sonden løber gassen gennem en vandkølet svaler og videre gennem et XAD-2 filter. Kondensatet bliver under svaleren opsamlet i en kondensatflaske. Efter prøveudtagningen bliver sonde og svaler skyllet med dichlormethan og acetone. Dichlormethan anvendt til skylning af sonde og svaler anvendes ligeledes til ekstraktion af kondensatet. XAD-2 filteret bliver i laboratoriet ekstraheret med dichlormethan.

Efter filtrering af dichlormethan- og acetoneudvasket med en G2 fritte (40 - 100 µm) er en delmængde udtaget til GC/MS- analyse for PAH-forbindelser, og resten er inddampet for gravimetrisk tjærebestemmelse.

Det dichlormethan ekstraherede kondensat er analyseret med GC/FID for methanol, ethanol, acetone og iso-propanol.

Risø :

Gasprøve er udtaget med samme sonde som anvendt af DTI. Fra sonden løber gassen gennem tre bobleflasker i serie, hver med 75 ml acetone. Den første bobleflasker er anbragt i isvand og de to efterfølgende i kulsyresne. Efter bobleflaskerne strømmes gassen gennem 2 stk. ø50x50 PUF-filtre. Efter prøveudtagningen er sonde, slanger og bobleflasker skyllet med acetone. PUF-filtrene er i laboratoriet ekstraheret med acetone.

Acetoneudvasket er i laboratoriet analyseret med GC/MS for phenol, naphthalen, phenanthren, anthracen, pyren samt summen af kulbrinter.

DTU :

Gasprøven er udtaget gennem en sonde efterfulgt af en vandkølet svaler. Prøver fra den producerede gas er udtaget isokinetisk. Fra svaleren strømmer gassen gennem et kombineret PUF og tvistfilter. Kondensatet opsamles efter svaleren i en kondensatkolbe. Efter prøveudtagning er kondensatet fjernet og sonde, svaler og kondensatkolbe er skyllet med acetone. Kondensat og acetoneudvask er filtreret for faststof med et 8 µm papirfilter (Whatman no. 40), der efterfølgende er skyllet med acetone. Acetoneudvask er analyseret med GC/MS for phenol og PAH-forbindelser (Poly Aromatic Hydrocarbon). Delmængde af acetoneudvask fra prøver udtaget over kokslaget er ligeledes inddampet for bestemmelse af tunge tjærekompnenter. Kondensatet er analyseret for NVOC (Non Volatile Organic Carbon). Kondensatet fra prøven udtaget i den producerede gas er ligeledes analyseret for PAH-forbindelser.

6.2 Tjære i pyrolysegas

Tjæreindholdet i pyrolysegassen udtaget efter pyrolyseenheden er bestemt af DTU. Ved databehandling af de udtagne prøver viste det sig ved sammenligning med tidligere resultater [Brandt, Peder & Henriksen, Ulrik. 1998], at både tjæreindholdet og gasproduktionen var meget mindre end forventet. En sandsynlig forklaring på dette er, at opblandingsforholdene i pyrolyseenheden på det sted, hvor prøven er udtaget, ikke er gode nok, og at en lagdeling af gassen har fundet sted. Da prøveudtaget er placeret i overkanten af pyrolysereaktoren er det formodentlig hovedsageligt vanddamp, der er udtaget, og prøverne er derfor ikke repræsentative. Der er af denne grund ikke arbejdet videre med resultaterne fra pyrolysegassen.

6.3 Tjære i gassen over koksbedden, i rågassen og efter gasfilteret

De målte tjæreindhold i gassen over koksbedden, i den producerede gas og gassen efter gasfilteret er vist i nedenstående tabel 6.2. Udtagene på forgasseren er vist på figur 2.1

Målested	Måling udført af :	Prøveudtagnings-tidspunkt	Tjære-bestemmelses-metode	Tjæreindhold i gas [mg / Nm ³]	Tjæreindhold i gas [mg / kg tør flis]
Gas over koksbed	DTU	9/9 kl 9:52 til 11:55	GC/MS + inddampning	1823	2989
	DTU	10/9 kl 10:00 til 11:43	GC/MS + inddampning	2017	3368
Produceret gas	DTI	9/9 kl 9:52 til 10:33	Inddampning	615 ¹⁾	
	DTI	10/9 kl 10:07 til 11:42	Inddampning	345 ¹⁾	
	Risø	9/9 kl ca 14:00 - 15:00	GC/MS	5,8	
	DTU	9/9 kl 9:45 til 11:55	GC/MS	16	40
	DTU	10/9 kl 9:58 til 11:43	GC/MS	3	7
Efter gasfilter	DTI	9/9 kl 9:52 til 12:05	Inddampning	26 ¹⁾	
	DTI	10/9 kl 10:07 til 11:42	Inddampning	105 ¹⁾	

Tabel 6.2. Totale tjæreindhold i gassen forskellige steder i tottrinsforgasningsprocessen. Bemærk den store forskel der er mellem resultater opnået af DTI og dem opnået af DTU og

Risø.

Note: 1) En stor del af værdien er partikler. Se videre diskussion i teksten.

Af tabel 6.2 kan det ses, at der er dårlig overensstemmelse mellem tjæreindholdet i den producerede gas målt af DTI og målt af Risø og DTU. Der kan opstilles følgende grunde til afvigelser og målefejl :

DTI: Anvendelsen af G2-fritte (40 - 100 µm) til frafiltrering af partikler fra dichlormethan-/acetoneudvasket fanger ikke de små partikler som prøven indeholder. Disse partikler er derfor vejet med ved den gravimetriske tjærebestemmelse.

DTU: Anvendelsen af papirfilter (Whatman no. 40) til filtrering af acetoneudvasket kan resultere i, at visse tjærebestanddele tilbageholdes her. Ved efterfølgende forsøg har det ligeledes vist sig, at der kan opnås et yderligere vægttab på ca. 1 % ved ekstraktion af partikler afsat på papirfilteret. Ved pyrolyse af partiklerne ved 550 °C var vægttabet 4 %. Disse vægttab svarer til hhv. 7 og 28 mg/Nm³.

Risø: Prøven er ikke udtaget samtidig med DTI og DTU, men umiddelbart efter disse målinger. Det udtagne gasvolumen var også mindre end for prøverne udtaget af DTI og DTU.

På baggrund af de udførte GC/MS-analyser af hhv. acetone- og dichlormethanudvask fra prøveudtagningerne kan totalindholdet af de mest markante tjærebestanddele opstilles. Se nedenstående tabel 6.3.

mg/Nm ³	DTI 9/9	DTU 9/9	Risø 9/9	DTI 10/9	DTU 10/9
Naphthalen	< 6,2	2,9	4,9	< 4,9	0,7
Phenanthren	0,16	0,07	0,56	0,11	-
Anthracen		-	0,07		-
Pyren	< 0,07	0,04	0,1	< 0,07	-
Phenol	-	0,004	< 0,04	-	-

Tabel 6.3. Totalindholdet af udvalgte tjærekomponenter [mg/Nm³] i den producerede gas (rå gas). Målt af DTU, Risø og DTI.

Af tabel 6.3 kan det ses, at der er god overensstemmelse mellem de målte værdier af tjærekomponenterne naphthalen, phenanthren, anthracen og pyren. Det må derfor konkluderes, at de udtagne prøver på disse områder ikke afviger nævneværdigt fra hinanden.

GC/MS- analyser af DTI's prøver (se bilag 6) viser, at der ikke findes tjærebestanddele der er tungere end pyren. En stor inddampningsrest af stoffer, som ikke kan måles med GC/MS, vil med stor sandsynlighed give målelige værdier for de tungeste tjærekomponenter, som kan

analyseres med GC/MS. De udførte analyser giver derfor en indikation af, at kun en lille del af inddampningsresten er tjærebestanddele, der ikke kan analyseres med GC/MS. De høje værdier fundet ved inddampning tyder derfor på, at DTI's prøver bestemt gravimetrisk har haft et stort indhold af partikler, som ikke er fanget ved filtreringen af dichlormethanudvasket. Disse partikler kan stamme fra forgasseren, i form af kulstofpartikler, og XAD-2 filteret. DTI's måleresultater vist i tabel x+1 er derfor ikke sammenlignelig med de andre målinger grundet dette store indhold af partikler i inddampningsprøverne.

På baggrund af ovenstående argumentation vurderes tjæreindholdet i rågassen til at ligge i området 5 - 25 mg/Nm³.

Af DTU's tjæremålinger vist i tabel 6.2 kan rensningsgraden ved gassens passage af koksbedden beregnes til hhv. 98,7 % og 99,8 %. Rensningsgraden ved partiel oxidation af pyrolysegassen kan ikke beregnes på grund af de manglende værdier for tjæreindholdet i pyrolysegassen, men kan på baggrund af tidligere tjæremålinger i pyrolysegas på 5 kW-opstillingen skønnes til at ligge i området 90-95 %.

Tjæreindholdet i gassen over koksbedden er blevet reduceret til ca. det halve ved uge 37 forsøget i forhold til uge 4 forsøget. De forbedrede forhold for partiel oxidation af pyrolysegassen ved en optimering af lufttilsætningen har derfor givet resultat. Tjæreindholdet ligger dog stadig ca. faktor 5 over, hvad der er opnået ved partiel oxidation af pyrolysegas på 5 kW-opstillingen når der tages højde for, at tjæremængden er bestemt ved to forskellige metoder [Brandt&Henriksen, 1998]. Denne forskel kan have forskellige grunde bl.a. forskellig fysisk udformning af pyrolyseenhed og lufttilsætning samt, at der på 5 kW-opstillingen er anvendt halm som brændsel.

Kapitel 7 Partikelmålinger

Partiklerne fra 100 kW tottrinsforgasseren blev karakteriseret i 1998 på Institut for Energiteknik, DTU. [Hansen, 1998] og [Ravn & Rousing, 1998]. De væsentligste resultater af undersøgelserne er, at partiklerne fra forgasningsprocessen er sod. Soden dannes i zonen, hvor den delvise afbrænding af pyrolysegasser foregår. De primære partikler er sfæriske og ca. 70 nm i diameter, og disse primære sodpartikler danner agglomerater i størrelsen 0,1 - 2 µm. Mængden af sod er afhængig af temperaturen, lufttilsætningen og vanddampkoncentrationen.

Eftersom den del af reaktoren, hvor luften tilsættes, og hvor pyrolyseprodukterne delvis afbrændes, blev bygget om forud for forsøget, hvorved temperaturen, opblanding, opholdstid mm. forventes at ændres (kapitel 1), er det interessant at se, om størrelsesfordelingen af partiklerne og partikelmængden ændres.

Partikelstørrelsesfordelingen og partikelmængden blev målt af henholdsvis Morten Thellefsen og Bente Beckerslev, Institut for Kemiteknik DTU og Claus Hindsgaul, Institut for Eneriteknik. Efterfølgende er der lavet analyser af partiklerne (se kapitel 8). I dette kapitel præsenteres først målingerne af partikelstørrelsesfordelingen, og derefter målingerne af partikelmængden.

7.1 Størrelsesfordeling og partikelmængde målt ved lavtryksimpaktor og SMPS

Forsøget i uge 37 1998 skulle først og fremmest afklare, hvorvidt ombygningen af reaktoren ville reducere tjæremængden. Målingen af tjære havde derfor første prioritet og blev planlagt til at foregå onsdag d. 9. september og torsdag d. 10. september 1998. Idet både DTU, DTI og RISØ skulle måle tjære, var det ikke muligt at lave partikelstørrelsebestemmelse samtidig. Disse målinger blev derfor foretaget tirsdag d. 8. september.

7.1.1 Forsøgsbetingelser under målingerne

Forgasningsbetingelser denne dag adskiller sig fra betingelserne de efterfølgende dage ved, at lufttilsætningen og dermed temperaturerne var højere end i resten af forsøget.

Derudover var koksbedden lille. Temperaturmålinger på tværs af reaktoren viser, at koksbedden højst var fra 0-20 cm mod 80-140 cm ved tidligere forsøg. Dette kan have stor indflydelse på partikelmålingerne, idet koksbedden formodes at virke som et partikelfilter. Dette underbygges af scanning elektron mikroskopi billeder af koks fra bedden, hvor sodbelægninger på koksen ses.

7.1.2 Planlagte målinger

For at evaluere effektiviteten af forskellige gasrensningstrin måles normalt partikelmængden før og efter rensningen; men reduktionen af de forskellige partikelstørrelser er relevant, såfremt bestemte størrelser er mere skadelige end andre. Med hensyn til motordrift formodes det, at de større partikler (omkring 1 µm) kan skabe slid i motoren, og at de små partikler (0,1 µm) kan opblandes i smøreolien og fortykke denne [Schramm, 1999]. Det blev derfor planlagt at måle størrelsesfordelingen i den producerede gas (rå gas) efter venturiskrubberen

og efter gasfilteret (se figur 2.1). Derudover skulle størrelsesfordelingen bestemmes ved forgasning uden vanddamptilsætning. (Se forsøgsplan kapitel 2).

Tidsplanen for målinger den 8. september 1998 af størrelsesfordelingen så således ud:

Tidspunkt ca.	Placering	Antal	Kommentar
9.00	Rå gas	2	
10.00	Efter venturiskrubber	1	
11.00	Ren gas	1	efter gasfilter
13.00	Rå gas	2	
14.30-16.00	Rå gas	2	tør forgasning

Tidsplanen blev lidt forskudt. Se tidspunktet ved de enkelte målinger.

7.1.3 Målemetoder

Til bestemmelse af partikelstørrelsesfordeling blev der benyttet to forskellige målemetoder: Lavtryksimpaktor og SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer). Den store forskel på de to målemetoder er, at en lavtryksimpaktor giver en størrelsesfordeling af partiklerne i gassen baseret på masse, mens en SMPS giver en størrelsesfordeling, baseret på antalskoncentrationen af partiklerne.

Lavtryksimpaktor

En lavtryksimpaktor giver en størrelsesfordeling af partiklerne i gassen baseret på masse. Størrelsesfordelingen er opdelt i ialt 10 fraktioner og dækker størrelsesintervallet 0,015 μm til 10 μm (aerodynamisk diameter).

Samplingstiden er afhængig af partikelkoncentrationen (2-60 min)

Impaktormålingerne er korrigeret for fortyndingsgasmængden, men ikke for partikeltab i udtagningsudstyr, da det ikke er måleligt i hele intervallet.

SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer)

SMPS'en giver en størrelsesfordeling, baseret på antalskoncentrationen af partiklerne.

Størrelsesfordelingen er kontinuert, og dækker intervallet 0,013 μm til ~0,800 μm (mobil diameter). Samplingstiden er uafhængig af partikelkoncentrationen og tager 6 min.

Man kan ikke umiddelbart sammenligne størrelserne fundet ved hjælp af impaktor og SMPS. Til sammenligning kræves kendskab til partiklernes densitet og partiklens udseende (kugle, flage, agglomerat mm.)

SMPS-målingerne er korrigeret for fortynding og partikeltab i udtagningsudstyret.

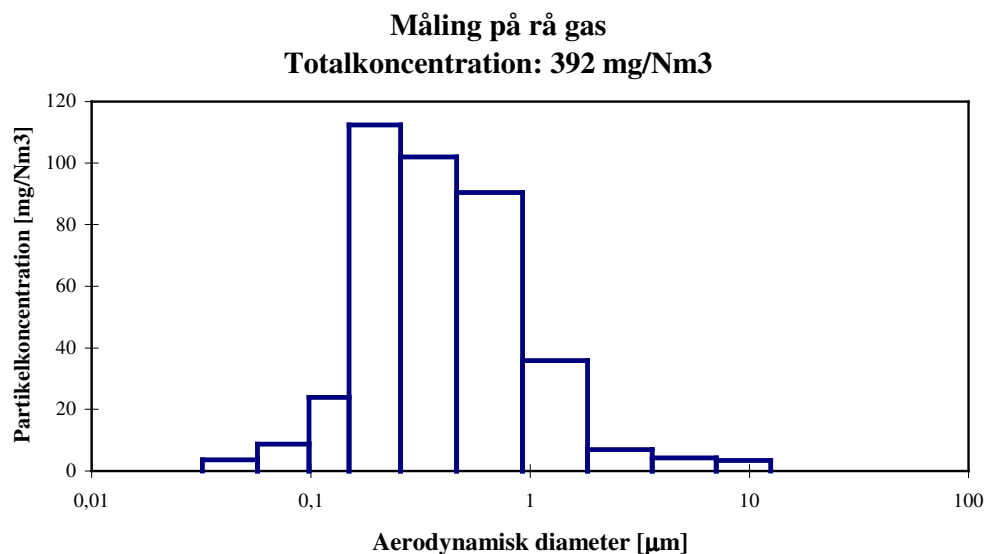
Målingerne af størrelsesfordelingen blev foretaget isokinetisk. De tidligere målinger med lavtryksimpaktor [Bentzen, et. al. 1998] er ikke lavet med isokinetisk udtag, idet store partikler (>10 μm) vil stoppe impaktoren. Da det ved forsøget i marts 98 blev vist, at partiklerne hovedsageligt er under 1 μm , blev der forud for forsøget konstrueret en probe til isokinetisk udtag.

7.1.4 Præsentation af målinger

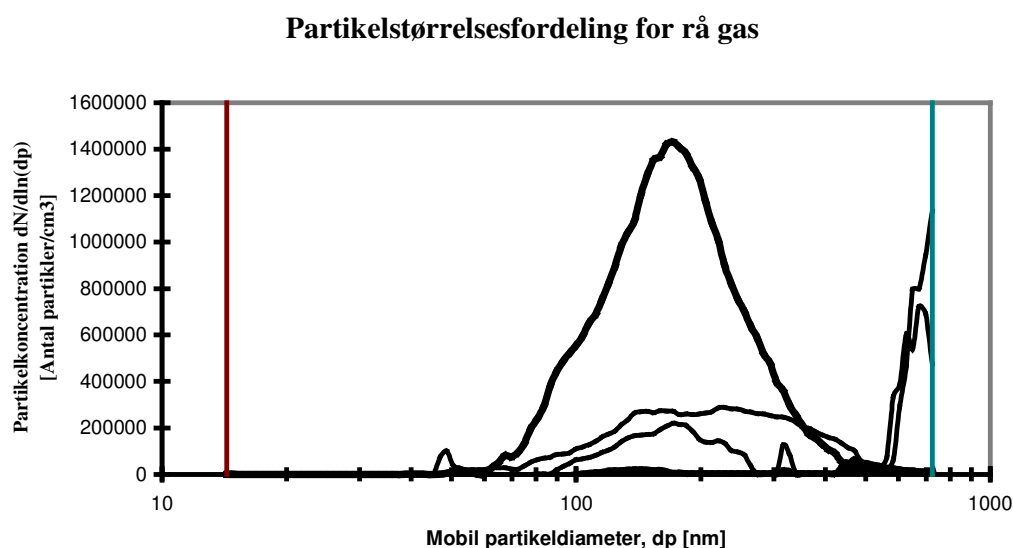
Da enkelte målinger ikke lykkedes af forskellige årsager bliver alle målinger ikke præsenteret i dette kapitel. Kun de vellykkede målinger bliver præsenteret herunder.

Først præsenteres målinger i rågassen ved almindelige forgasningsbetingelser (biomasse:vand forhold 1:1), hvorefter målinger efter venturiskrubberen, målinger efter gasfilteret og endelig målinger i rågassen ved reduceret vand- og luft tilsætning præsenteres. Se figur 2.1.

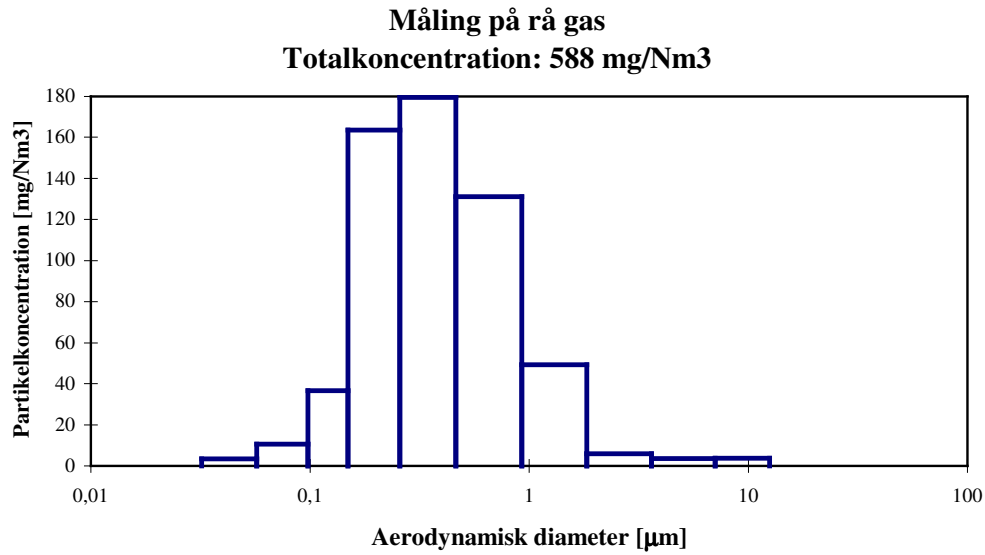
7.1.5 Målinger i rågassen



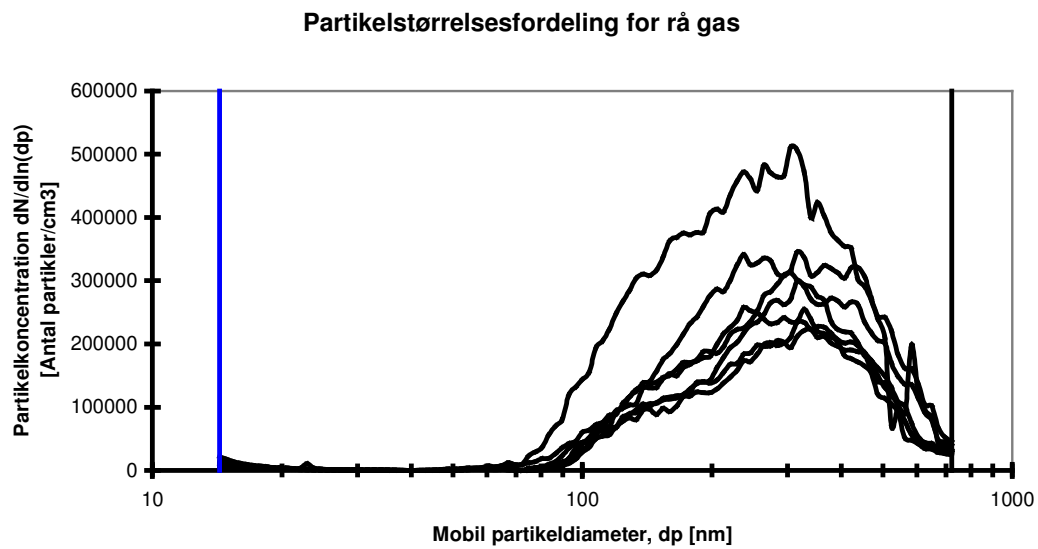
Figur 7.1 Impaktormåling på rå gas, kl. 10.10-10.14.



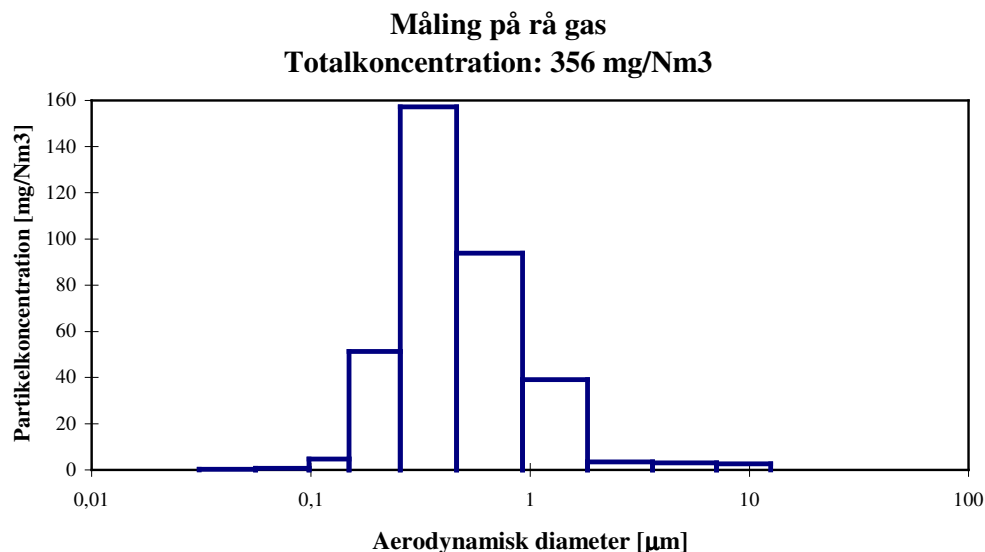
Figur 7.2 SMPSmåling på rå gas, kl. 10.20-10.44. Der blev lavet i alt 4 målinger af 6 minutters varighed.



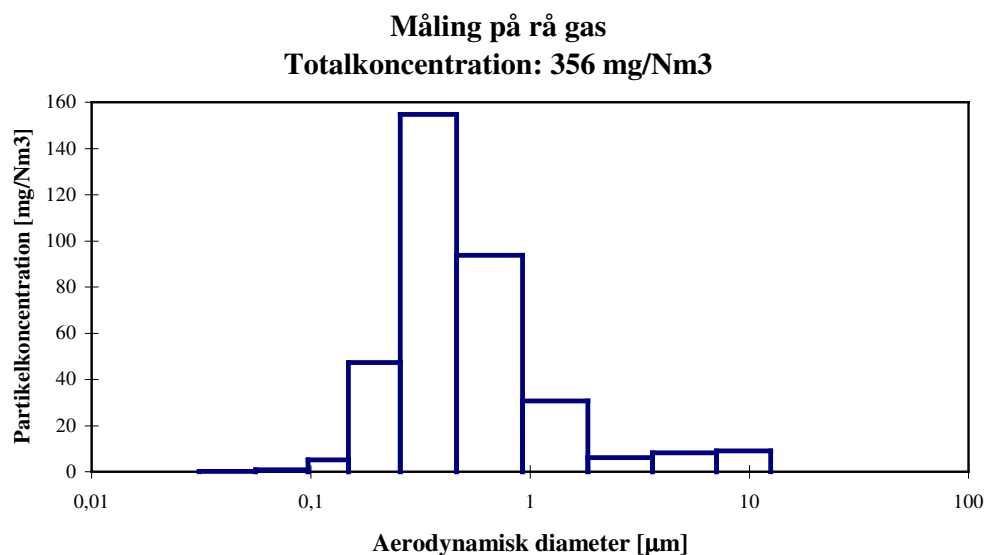
Figur 7.3 Impaktormåling på rå gas, kl. 11.02-11.04.



Figur 7.4 SMPSmåling på rå gas, kl. 13.02-13.44. Der blev lavet i alt 7 målinger af 6 minutters varighed.



Figur 7.5 Impaktormåling på rå gas, kl. 13.48-13.50.



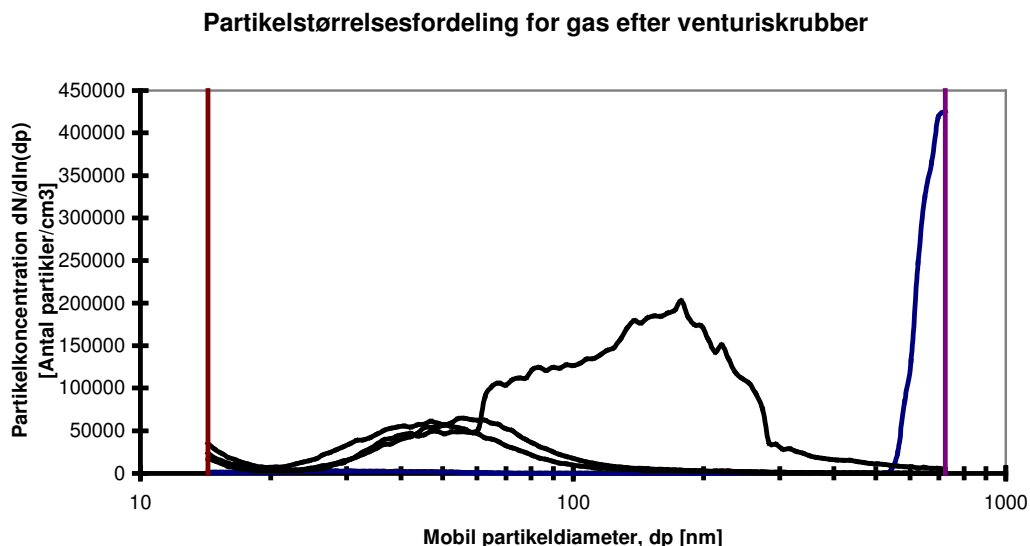
Figur 7.6 Impaktormåling på rå gas, kl. 14.28-14.30.

På figur 7.1 - 7.6 ses størrelsesfordelingen i rågassen målt ved lavtryksimpaktor og ved SMPS i tidsrummet kl. 10.10-14.30 d. 8. september 1998. Ved at sammenligne impaktormålingerne med [Bentzen et. al., 1998] og med [Ravn, C. og Rousing, M. 1998] ses det, at størrelsesfordelingen af partiklerne efter ombygningen ikke har ændret sig. Hovedparten af partiklerne er mellem 0,2 -2 µm.

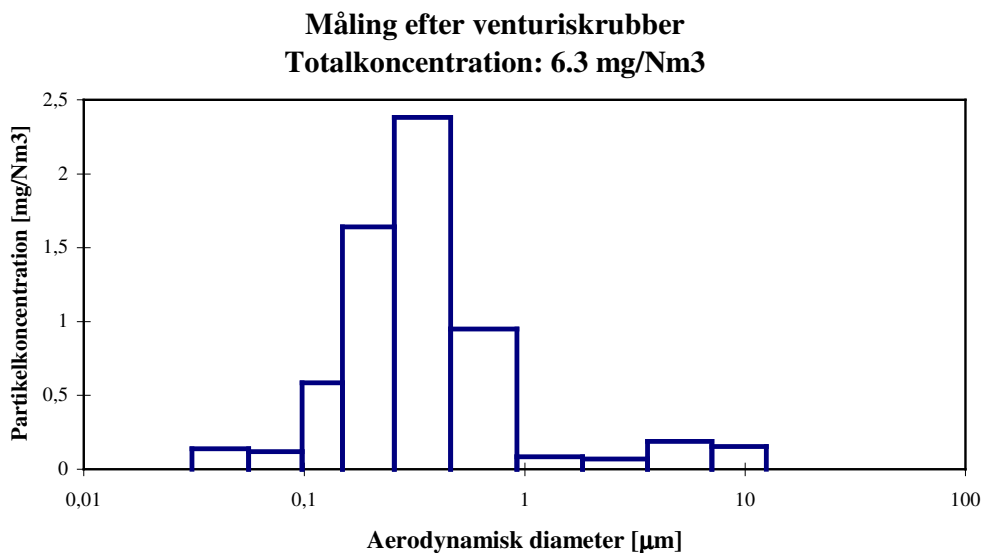
Partikelmængden ved impaktormålinger er målt til mellem ca. 350-600 mg/Nm³. Dette er væsentligt mere end hvad der tidligere er målt med lavtryksimpaktor, men samme niveau som der tidligere er målt med kvartsuldfiltre. Det er derfor vanskeligt at vurdere på baggrund af målingerne med lavtryksimpaktoren, om koksbeddens funktion som partikelfilter er betydnende.

SMPS målingerne viser, at størrelsesfordelingen baseret på antal er noget mindre: ca 0,1 - 1 μm med et middel omkring 0,2-0,3 μm . Dette er baseret på de 7 på hinanden følgende målinger på figur 7.4. Målingerne på figur 7.2 viser meget forskellige niveauer af partikelbelastning. Disse målinger vurderes ikke at være pålidelige.

7.1.6 Målinger efter venturiskrubber



Figur 7.7 SMPSmåling efter venturiskrubber, kl. 11.42-12.00. Der blev lavet i alt 3 målinger af 6 minutters varighed.



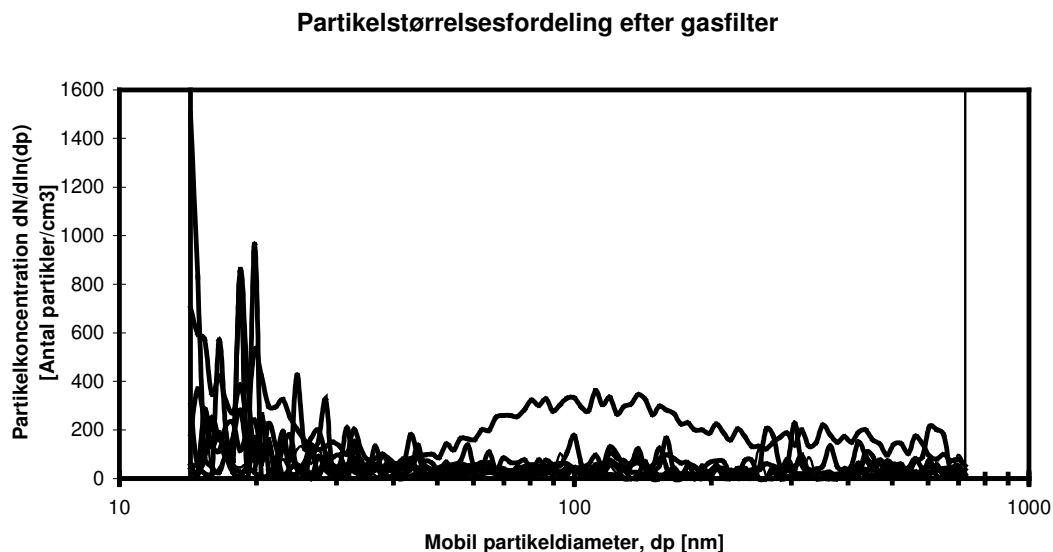
Figur 7.8 Impaktormåling efter venturiskrubber, kl. 12.30-12.36.

På figur 7.7 - 7.8 ses størrelsesfordelingen efter venturiskrubberen målt ved lavtryksimpaktor og ved SMPS i tidsrummet kl. 11.42-12.36 d. 8. september 98. Det ses på impaktormålingen,

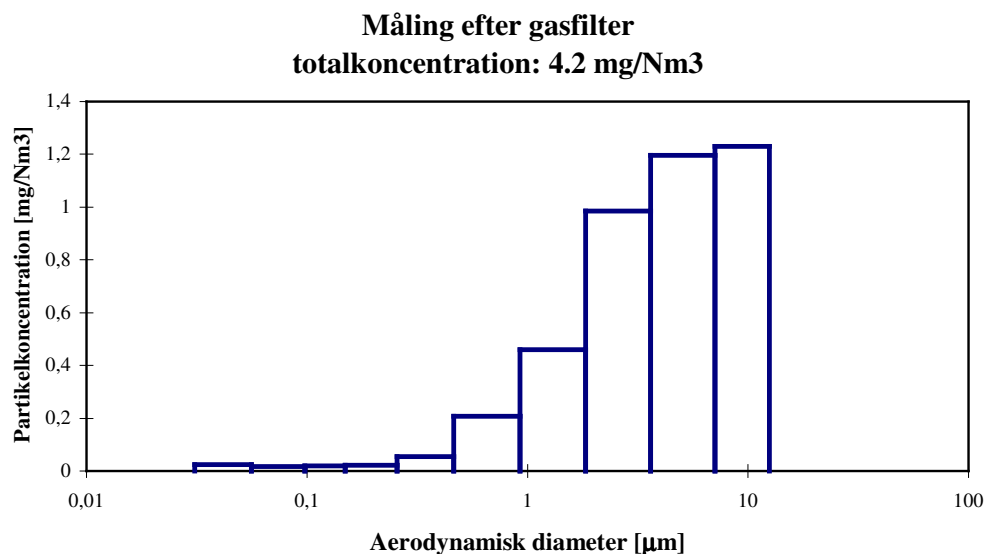
at den massevægtede størrelsesfordeling ligner fordelingen i den rå gas, dog på et meget lavere niveau for total mængde. Det antydes, at der er sket en lidt større forholdsmæssig reduktion af de større partikler, men det er for usikkert at konkludere noget, idet der kun er foretaget én måling.

SMPS-målingerne viser meget divergerende resultater. To af fordelingerne viser samme fordeling, og man bør mest skele til dem. Kun flere måleresultater vil kunne afgøre, om de to andre skæve fordelinger er regulære eller skyldes problemer med partikeludtagningen.

7.1.7 Målinger efter gasfilteret



Figur 7.9 SMPSmåling efter gasfilter, kl. 16.41-17.29. Der blev lavet i alt 8 målinger af 6 minutters varighed.



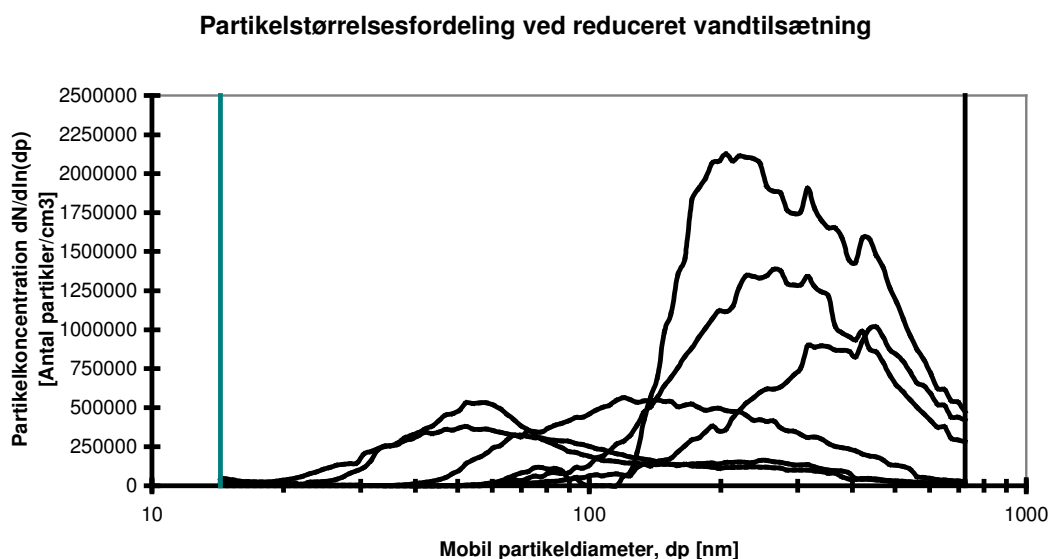
Figur 7.10 Impaktormåling efter gasfilter, kl. 17.05-18.05.

På figur 7.9 - 7.10 ses størrelsesfordelingen efter gasfilteret målt ved lavtryksimpaktor og ved SMPS i tidsrummet kl. 16.41-17.29 d. 8. september 98.

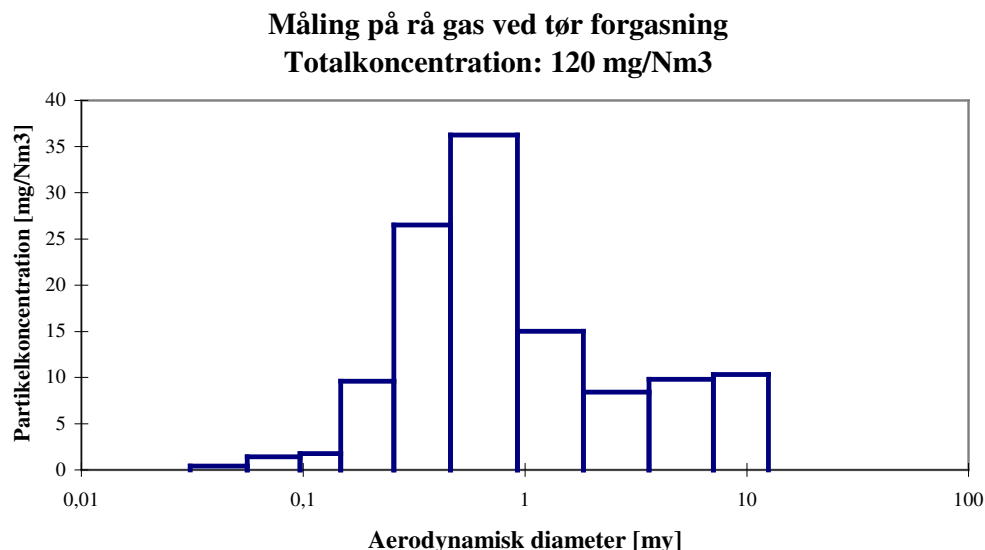
SMPS-målingerne viser, at der på antalsbasis næsten ikke slipper partikler igennem til SMPS'en, da de fleste fordelinger ikke hæver sig meget over "støjniveau".

Ved at sammenligne figur 7.8 med 7.10 ses det at gassen før gasfilteret (efter venturi skrubberen) stort set kun indeholder partikler, der er under 1 μm , mens gassen efter gasfilteret stort set kun indeholder partikler, der er større end 1 μm . Dette kan enten forklares ud fra, at partiklerne, der måles efter filteret, er små filterkager, der rives løs fra gasfilteret, eller at målingen er en fejlmåling.

7.1.8 Målinger i rågassen ved reduceret vandtilsætning



Figur 7.11 SMPSmåling i rågassen ved reduceret vandtilsætning, kl. 14.50-15.26. Der blev lavet i alt 6 målinger af 6 minutters varighed.



Figur 7.12 Impaktormåling i rågassen ved reduceret vandtilsætning, kl. 15.55-15.57.

På figur 7.11 - 7.12 ses størrelsesfordelingen i rågassen ved reduceret vandtilsætning (Biomasse:vanddamp forhold 2:1) målt med lavtryksimpaktor og ved SMPS i tidsrummet kl. 16.41-17.29 d. 8. september 98.

Målingerne ved SMPS er noget spredte, hvilket der ikke umiddelbart er nogen forklaring på, idet de tre kurver med toppe omkring 200-600 nm ikke er målt i umiddelbar forlængelse.

Impaktormålingen viser dels, at antallet af partikler over 1 μm er væsentlig større, og dels at partikelmængden er mindre ved reduceret vandtilsætning. Tidligere målinger har ellers vist, at partikelmængden stiger ved reduceret vandtilsætning [Bentzen et. al., 1998].

I et litteraturstudie i soddannelse fra forgasningsprocesser [Ravn & Rousing, 1998], beskrives det, at sodproduktionen har et temperaturoptimum. Forklaringen på, at målingen efter opbygningen viser lavere partikkelkoncentration ved reduceret vandtilsætning kan være, at temperaturniveauet i zonen, hvor den partielle oxidation af pyrolysegasser foregår, var så højt ved reduceret vandtilsætning, at nedbrydningen af sod foregik hurtigt i forhold til soddannelsen. Det bemærkes hertil, at lufttilsætningen og dermed temperaturniveauet blev justeret væsentligt ned efter partikelmålingerne.

7.2 Partikelmængde målt med kvartsuldsfiltre

Partikelmængden i gassen blev foruden ved målinger med lavtryksimpaktor bestemt ved målinger foretaget på kvartsuldsfiltre. Partikelmængden målt med kvartsuldsfiltre blev bestemt i to målepunkter (se figur 2.1) :

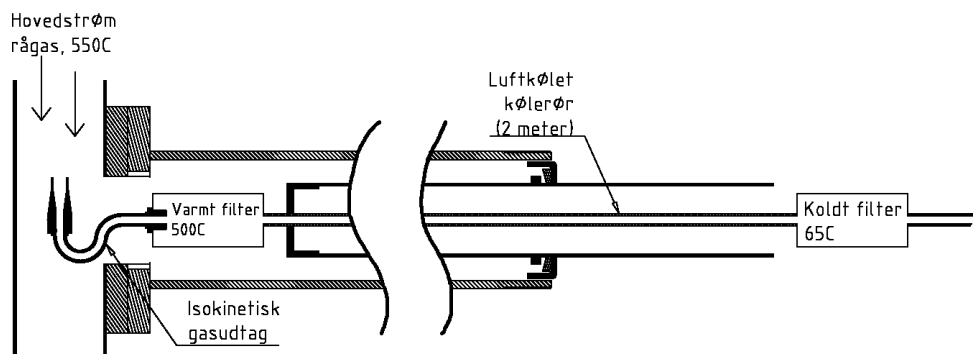
- I rågassen ved forgasserens udgang.
- I den rensede gas efter gasfilter.

7.2.1 Afprøvning af simpel partikel- og tjæremålemetode

Til bestemmelse af tjæremængden i gas benyttes på forskellige institutter og universiteter forskellige partikel- og tjæremålemetoder. Flere af disse metoder er ganske komplicerede, og det er ofte et problem at bestemme, hvad der er tjære, og hvad der er partikler under analysearbejdet. En simpel metode til måling af partikel- og tjæremængder på medstrømsforgassere blev afprøvet under forsøget. Partikelmålingerne kunne holdes op mod målinger med lavtryksimpaktoren, og tjæremålingen kunne holdes op mod de øvrige tjæremålinger.

Beskrivelse af metoden:

En lang udtagssonde er forsynet med et kvartsuldfilter i begge ender. Det første kvartsuldfilter sidder så tæt på den varme gasstreng, at filteret bliver så varmt efter en bestemt tid, at tjære vil passere filteret på dampform, mens samtlige partikler ideelt set fanges i kvartsuldfilteret. Når gassen passerer det næste filter, er den kølet så meget ned, at tjæren dels er kondenseret ud på rørstykket, og dels er på aerosolform og dermed fanges i kvartsuldfilteret (se figur 7.13).



Figur 7.13 Skitse af den afprøvede partikel- og tjæremålemetode.

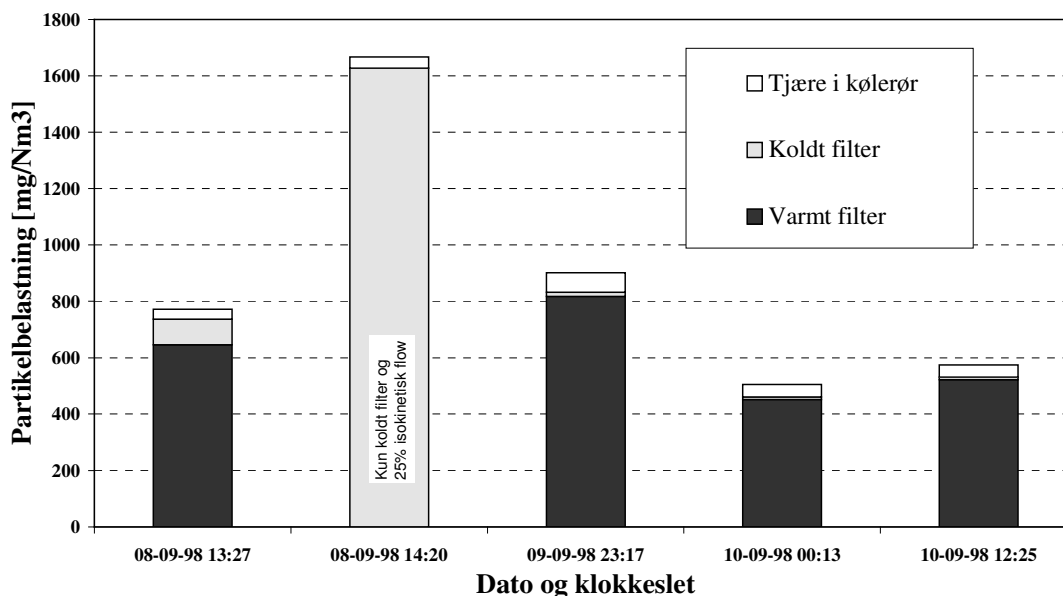
Partikelmængden kan derefter bestemmes ved vejning af det varme filter, og tjæremængden kan bestemmes som summen af vægtforøgelsen af det kolde filter og den udkondenserede tjæremængde på kølerøret.

7.2.2 Målinger i rågas

Der blev foretaget fem partikelmålinger i rågassen ved forgasserens udgang. Af disse blev fire målinger lavet med partikel- og tjæremængdemetoden. Temperaturen i gassen ved målestedet var ca. 550 °C, hvorimod temperaturen i det varme filter ikke blev registreret. Temperaturen i det kolde filter oversteg ikke 65°C. Partikelvægten blev registreret på de to filtre. Kølerøret blev rensat i acetone efter hver måling, og mængden af tjærestoffer, der er opløst i den, blev bestemt ved inddampning. Hermed opnåedes 3 vægtmål pr. sample.

De resulterende koncentrationer (henført til det samlede volumen på mellem 50 og 100 liter normalgas) er vist grafisk i figur 7.14. Den samlede fejl fra vejeusikkerheder for hver sample er på omkring 20 mg/Nm³.

Målinger i den rå gas uge 37 1998



Figur 7.14. Mængde og fordeling af partikler- og tjære målt i den rå gas.

Det ses på figur 7.14, at hovedparten af den opsamlede partikel- og tjæremængde fanges i det varme filter; men betydelige mængder (op til 70 mg/Nm^3) bestemmes som tjære, kondenseret ud i kølerøret. Til denne måling skal det bemærkes, at røret var blevet brugt til mange partikelmålinger tidligere og kun rensat ved gennemskylning med acetone. En del af målingen kan derfor skyldes tidligere tjæreafløjninger.

Det ses, at målingerne d. 9. september og d. 10. september ikke fandt betydelige stofmængder på filteret der sad koldt ($9\text{-}15 \text{ mg/Nm}^3$), hvorimod mængden var betydelig d. 8. september (91 mg/Nm^3). Dette skal sammenholdes med, at koksbedden var ganske lille d. 8. september og dermed ikke virkede som tjærereducerende filter. Filteret, der sad koldt d. 8. september var rødbrunt, hvilket viser, at det ikke indeholdt sodpartikler, der havde passeret det varme filter.

Målingen kl. 14.20 vurderes til at være en fejlmåling.

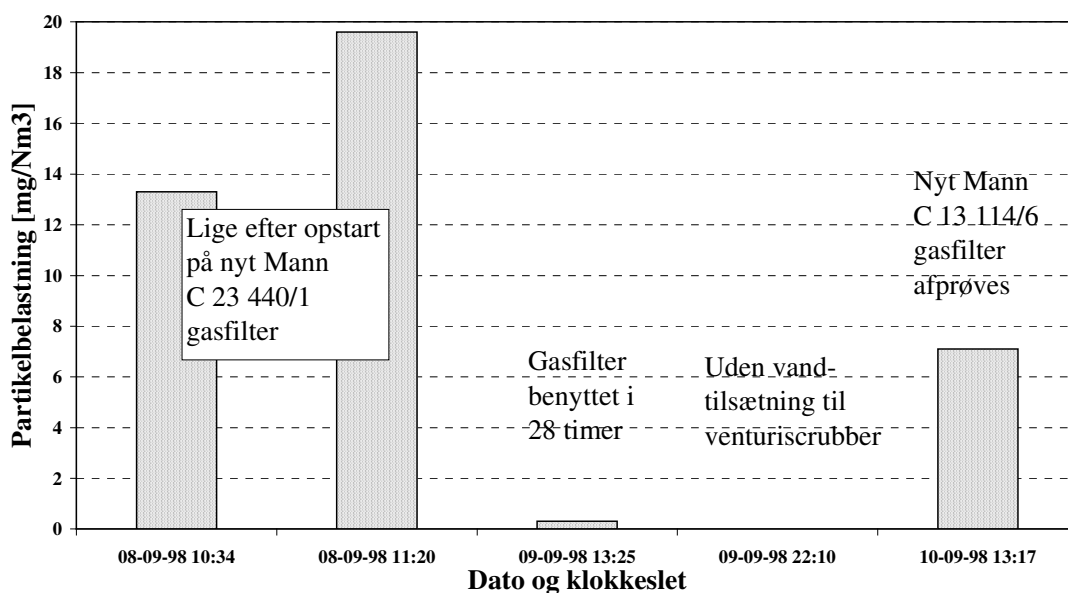
Partikelbelastningen i den rå gas blev målt til ca. $500\text{-}950 \text{ mg/Nm}^3$, hvilket er næsten dobbelt så meget som ved tidligere forsøg før ombygningen. Det kan skyldes ombygningen; men det kan også skyldes, at temperaturniveauet under målingerne var højere end ved tidligere forsøg. Som nævnt i afsnit 7.1 var partikelbelastningen høj i rågassen d. 8. september, hvor koksbedden var lille. Tilsvarende partikelbelastning blev målt d. 9. september om aftenen og d. 10. september, hvor koksbedden var væsentlig højere. Selvom store agglomerater af sodpartikler ses på koksen fra forgasseren, og selvom sod forgasses ligeså hurtigt som koks (se kapitel 8), har koksbedden altså ikke en væsentlig filtereffekt med hensyn til sodpartikler.

7.2.2 Målinger i den rene gas

Målinger i den rene gas (efter gasfiltret) gav nedenstående resultater. Alle samplinger varede 30 minutter, og der blev udtaget ca. $1,5 \text{ Nm}^3$ gas.

Måleusikkerheden på vægtbestemmelsen var $\pm 0,3 \text{ mg/m}^3$.

Målinger efter gasfilter uge 37 1998



Figur 7.15 Partikelbelastning efter gasfilteret.

Gasrensningen blev startet d. 8. september kl. 9.25. Et rent Mann C 23 440/1 blev benyttet som gasfilter efter venturiskrubberen. Som det ses i de tre første målinger i figur 7.15, falder partikelbelastningen efter 28 timers drift til ca. 0 mg/Nm³ (rensning af gassen blev påbegyndt kl. 9.25 d. 8. september). Tilsvarende fald i partikelmængden til ca. 0 mg/Nm³ efter et døgn kørsel er set ved tidligere forsøg på 100 kW forgasseren. [Bentzen et. al., 1998].

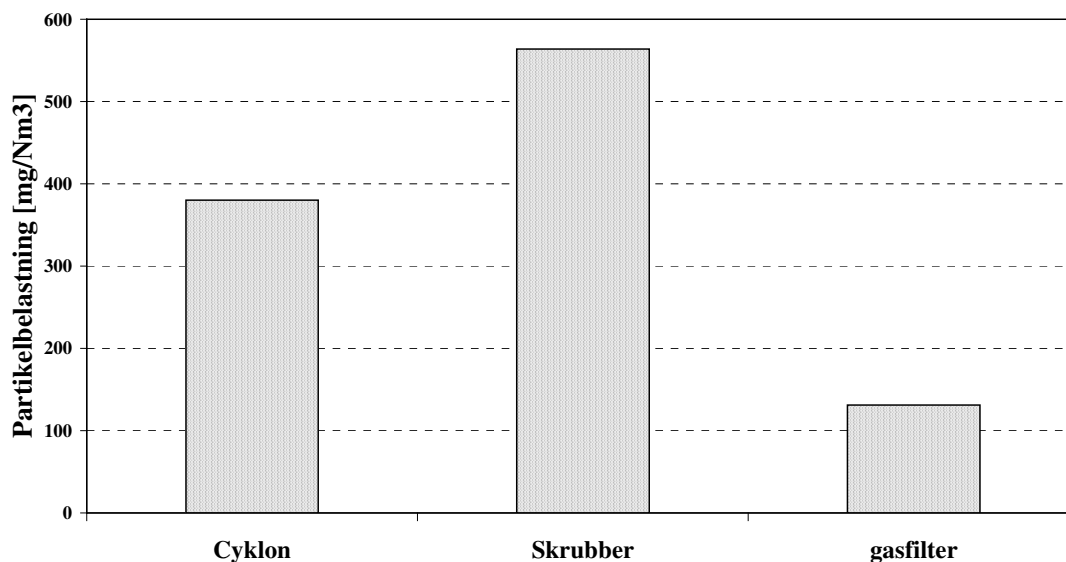
Den 9/9 kl. 22.10 blev der lavet en partikelmåling efter gasfilteret, hvor vandtilsætningen til venturiskrubberen var slukket. Herved bestod gasrensningssystemet af en cyklon, en køler og et papirfilter. Partikelbelastningen blev målt til 0,0 mg/Nm³.

Den 10. september blev en anden type gasfilter afprøvet (C 13 114/6), hvor filtermaterialet er tættere og består af finere fibre. Det skulle undersøges, om denne type var mere effektiv fra ny af. Partikelbelastningen blev målt umiddelbart efter filterskiftet til 7,1 mg/Nm³.

7.3 Partikelbalance over hele forsøget

Under drift opsamles partikler i cyklonen, i de vandfiltre, som filtrerer skrubbevandet og i gasfilteret. Ved at afveje cyklonen, vandfiltrene og gasfilteret før og efter forsøget kan partikelbalancen over hele forsøget opstilles (Se også bilag 10).

Partikelbelastning over hele forsøget uge 37 1998



Figur 7.16 Partikelopsamlingen i cyklon, vandfilter og gasfilter midlet over hele forsøget.

På figur 7.16 ses det tidsmidlede partikelfang i henholdsvis cyklon, vandfilter og gasfilter. Summen af partikelbelastningen giver 1075 mg/Nm^3 , hvilket bekræfter, at partikelbelastningen har været større under dette forsøg end tidligere (se også bilag 10).

Kapitel 8 Undersøgelser af koks og partikler

8.1 Overfladeareal af koks

Ved nedlukning af forgasseren blev der tilsat kvælstof til flisindføderen samt under risten i koksreaktoren for at undgå indtrængning af ilt til den varme koksbed. Under hele nedkølingsforløbet blev der således tilsat kvælstof. Efter ca. en uge var koksreaktoren tæt på stuetemperatur, og reaktoren kunne åbnes. Højden på koksbedden blev inden udtagning bestemt til ca. 93 cm. Koksen blev udtaget i portioner ved at køre med den bevægelige rist, som koksbedden ligger på (se bilag 8).

Der blev i alt udtaget koksprøver fra tre lag af koksbeden. Fra disse prøver blev der tilfældigt udvalgt et par flisstykker, der blev neddelte. På det neddelte koks blev der bestemt BET overfladeareal af Jacob Høj, Institut for Kemi, DTU. Askeindholdet i de samme prøver er ligeledes bestemt, og på basis af disse er udbrændingsgraden for koksen bestemt.

Resultaterne er vist i nedenstående tabel 8.1.

Højde over rist [cm]	Udbrændingsgrad [%]	BET overfladeareal [m ² /g]
68	70	867
23	91	523
ca 5	82	625

Tabel 8.1. Udbrændingsgrad og BET overfladeareal for koks udtaget fra koksbedden i forskellige højder over rist.

Under normale forhold vil udbrændingsgraden være stigende, jo tættere koksen kommer risten. Som det kan ses af tabel 8.1, er dette ikke tilfældet for de udtagne prøver, hvor prøven 23 cm over rist har den største udbrændingsgrad. Dette kan skyldes uregelmæssigheder i koksbedden på grund af den gennembrænding, der skete under forsøget på grund af luftgennemtrængning ved en målestuds, eller at driftsvariationer på forgasseren har efterladt en portion ikke helt omsat koks på risten, og som på grund af for lav temperatur ikke omsættes yderligere.

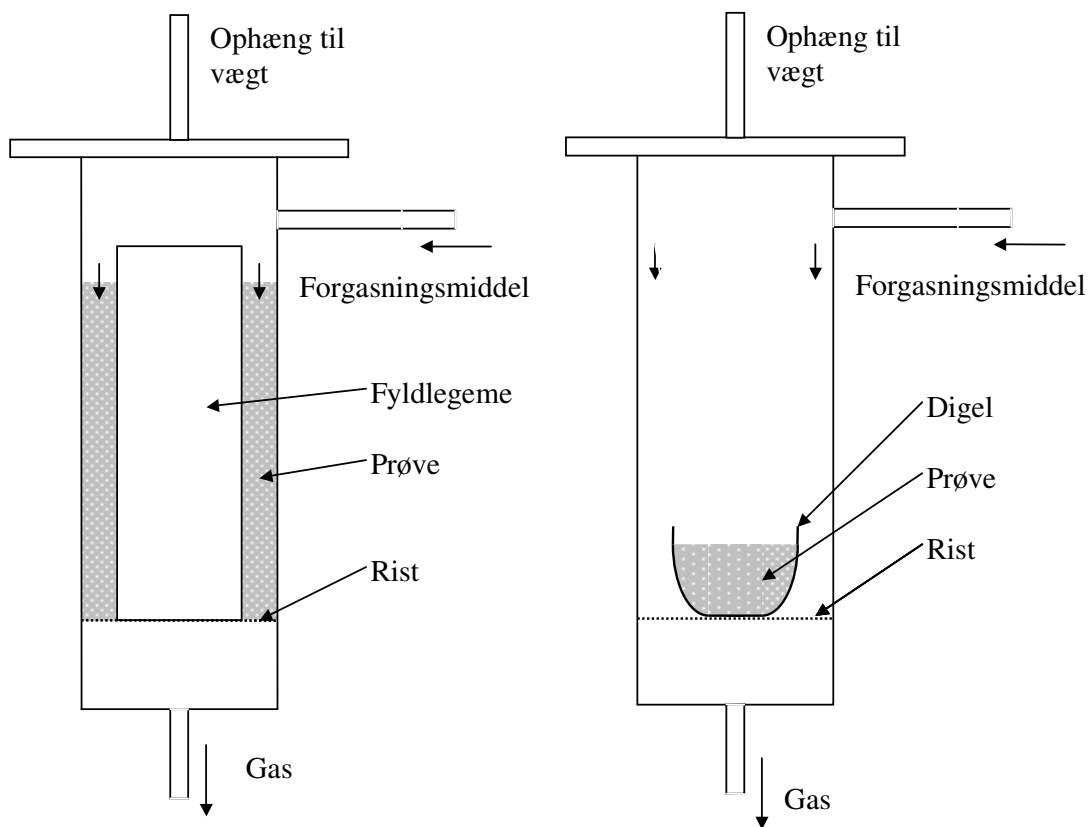
Tendensen for koksen er, at overfladearealet bliver mindre ved højere udbrændingsgrad. Denne sammenhæng blev ikke set ved koksprøverne, udtaget ved forsøget i uge 4 1998. Middelværdien for prøvernes overfladeareal ligger på ca. 650 m² pr. gram, hvilket er noget lavere end prøverne udtaget efter forsøget i uge 4, hvor middelværdien lå på ca. 1150 m² pr. gram. Forskellen kan evt. skyldes, at prøveudtagningsproceduren ikke har været helt ens ved de to måleserier.

8.2 Reaktivitet af sod fra tottrinsforgasserens gasfilter

Der er efter uge 37-forsøget blevet udtaget en prøve af det materiale, der er fanget på gasfilteret i vaskesystemet. Materialet er underkastet SEM undersøgelse, og det er konstateret, at der er tale om sodpartikler som dem, der findes også andre steder i systemet.

Det er i litteraturen [Marsh Harry, 1989] beskrevet, at kulstof, der er dannet ud fra gas eller væskefaser, kan forventes at være grafitable, hvilket vil sige, at det ved en kraftig opvarmning går på grafitform. Dette resulterer i, at det får en struktur, der er meget mere lukket end det, der karakteriserer koks f.eks. fra biomasse og kul. Derfor forventes, at sod, der jo er dannet ud fra flygtige pyrolyseprodukter, har en lav porøsitet og dermed en lav omsætningshastighed ved forgasning. Ved ESCA undersøgelse er det tidligere vist, at den fundne sod med stor sandsynlighed har et stort indhold af grafit. [Ravn & Rousing, 1998]

Der er derfor foretaget en reaktivitetsundersøgelse af denne sod, og resultaterne er sammenlignet med tilsvarende undersøgelse af pulveriseret koks og koksstykker.



Figur 8.1. Makro-TGA reaktoren som den anvendes normalt (til venstre) og som den anvendes ved sodanalyserne (til højre).

Undersøgelsen er foretaget i makro TGA reaktoren. Da denne imidlertid er konstrueret til granulært materiale, kunne forsøg med sod, der er meget fint pulverformet, ikke foregå efter den almindelige procedure. Hvis prøven var anbragt direkte på reaktorens rist, ville prøven

formodentlig falde gennem, når der tilførtes vanddamp. Derfor blev prøven i stedet anbragt i en lille digel, der blev anbragt på risten. Se figur 8.1.

Forsøgsbetingelserne er forandret i forhold til normalt bl.a. ved, at forgasningsmidlet ikke ledes direkte gennem koksprøven, men må diffundere ned i denne.

Der er udført tre forsøg. Reaktortemperaturen var 800 °C. Forgasningsmidlet var 100 % vanddamp (der tilførtes 0,75 kg/time). Prøverne bestod af 2 gram tør prøve.

Prøve 1: Sod udtaget fra gasfilter.

Prøve 2: Kokspulver fremstillet ved stødning af koksstykker i en morter i ca. 5 minutter.

Koksstykkerne er pyrolyseret i ovn ved 600 °C.

Prøve 3: Koks i hele stykker pyrolyseret i ovn ved 600 °C.

Resultaterne ses i tabel 8.2. Til sammenligning vises resultatet af et normalt TGA forsøg med 5 gram af den samme koks, 1,5 kg/time vanddamp og reaktortemperatur på 800 °C.

Prøve 1 (sod)	Prøve 2 (kokspulver)	Prøve 3 (koksstykker)	Normalt forsøg
6	3	4	4

Tabel 8.2. Massemidlet reaktivitet R_m % pr. minut

Det kan således konkluderes, at soden fra gasfilteret har en reaktivitet under forgasning i vanddamp, der har samme størrelsesorden som koks.

8.3 Tjærebestemmelse ved pyrolyse af kvartsuldfiltre

Mange forskellige metoder er i dag i brug for at bestemme tjæremængden i gasstrømme og partikelprøver fra biomasseforgassere. "Tjære" er en upræcist defineret betegnelse for ikke-faste og oftest klæbrige, organiske stoffer, der bl.a. produceres ved forgasning af biomasse. Kvantitative tjærebestemmelser benytter ofte operative definitioner, der er knyttet til den benyttede målemetode. F.eks. kogepunkter eller opløselighed i bestemte opløsningsmidler.

For at vurdere hvor stabile og konsistente disse metoder er i forbindelse med måling af tjære fra partikelprøver fra tottrins-forgasningsprocessen, blev der i vinteren 1998-1999 udført to forsøgsrækker til evaluering af tjærebestemmelsesmetoder.

1. Pyrolysering af kvartsuldfiltre med opsamlede partikler fra forsøget i uge 37 på 100kW tottrinsforgasseren.
2. Sammenlignende tjærebestemmelser ved pyrolyse og ekstraktioner af større mængder homogene partikelprøver fra tre kilder i 100kW tottrinsforgasseren opsamlet efter forsøget i uge 37 (se kapitel 8.4)

Den første forsøgsrække sigtede på at undersøge og evaluere en metode til at bestemme tjæremængden i partikelmålinger foretaget ved partikelopsamling på kvartsuldfiltre. Formålet med den anden forsøgsrække var at sammenligne resultaterne af forskellige tjærebestemmelsesmetoder på identiske partikelprøver. Under tidligere forsøg var

tjæreindholdet af partikler indsamlet på filtre i gassen bestemt til ca. 11% af vægten. [Hansen, 1998]

Tidligere forsøg på tjærebestemmelse ved pyrolyse af partikler opsamlet på kvartsuldfiltre fra tottrinsforgasseren blev forsøgt i 1998 [Hansen, 1998]. Tjæremængden blev bestemt ved differensvejning af kvartsuldfiltre med opsamlede partikelprøver i forbindelse med pyrolysering af disse. Teorien er, at "tjærestoffer" fordampes eller nedbrydes ved høje temperaturer, mens ren kulstof (f.eks. koks eller sod) bevares på fast form. Vægttabet ved pyrolyse skulle således kunne tilskrives tjærestoffer. Mod forventning tog samtlige filtre dengang på i vægt under pyrolysen, hvorfor tjærebestemmelsen mislykkedes. En mulig forklaring på vægtforøgelsen kunne være, at dele af selve filtrene (stålcylindre med kvartsuld) vandt vægt under pyrolysen. Evt. kunne kvartsulden ændre kemisk struktur, således at det kunne optage større mængder fugt fra luften før vejning trods ovntørring ved 120 °C.

Dette nye forsøg på vægtbestemmelse ved pyrolyse startede derfor med, at 23 rene filtre blev pyrolyseret uden partikelprøver. For at bestemme, hvilke dele af filtret, der tog på i vægt, blev 3 stålhylstre uden kvartsuld pyrolyseret.

8.3.1 Fremgangsmåde

Før hver pyrolysering blev massen af filtrene bestemt. Det blev tørret ved 120°C og opbevaret i et døgn i separate, åbne glas i en eksikator med silica-gel, hvorfra de enkeltvist blev udtaget til vejning (figur 8.2).

Filtrene blev placeret i en lukket stålkasse med plads til 23 kvartsuldfiltre. Kassen blev placeret i en højtemperaturovn og stod kold natten over med tilførsel af nitrogen, før ovnen blev opvarmet. Dette blev gjort for at undgå at betydende mængder oxygen skulle gemme sig i filtervattet. Under fortsat tilledning af nitrogen hævedes temperaturen til 600°C, hvor den blev holdt i fire timer. Herefter kølede ovnen ned. Næste dag blev filtrene fjernet og vejet som før pyrolyseringen (inklusive tørring ved 120°C). Den registrerede massedifferens blev tolket som bort-pyrolyseret masse. Al håndtering af filtrene foregik med en aftørret pincet for ikke at afsætte fingerfedt på filtrene.



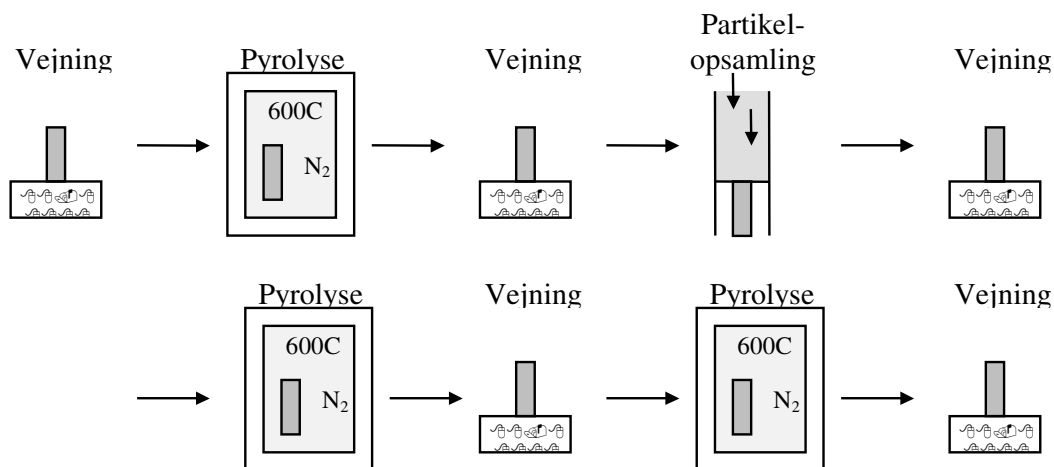
Figur 8.2. Stålhylster til et kvartsuldfilter under vejning i klimarummet.

De pyrolyserede, rene filtre blev herefter benyttet til partikelopsamling i gassen fra 100kW forgasseren i uge 37 1998. Filtrene blev benyttet til partikelopsamling med tre forskellige filterplaceringer. Herudover blev 7 filtre ikke benyttet til partikelopsamling, men gemt som “blanke” filterprøver. Tabel 8.3 viser en oversigt over filterplaceringerne. Figur 7.13 viser, hvordan to filtre blev benyttet samtidigt ved partikelmålinger i rågassen. Formålet med denne opstilling var at fange faststof-partikler og meget højt kogende tjærer (>500°C) på det varmt placerede filter, mens de fleste tjærestoffer skulle opsamles på det “kolde” filter.

Filterplacering under partikelopsamling	Antal filtre
Rågassen ved forgasserens udgang placeret varmt (se figur 7.13)	4
Rågassen ved forgasserens udgang placeret koldt (se figur 7.13)	5
Efter venturiskrubber	3
Ubenyttet filter (blank prøve)	7

Tabel 8.3. Oversigt over filterplaceringer under partikelopsamling (se figur 2.1).

Efter partikelopsamlingen blev filtrene vejte, og den opsamlede partikelmasse blev målt som den resulterende vægtforøgelse. Herefter blev filtrene pyrolyseret og vejte igen på samme måde, som da de var rene. Til sidst blev endnu en pyrolyse og vejning udført. Det var forventet, at filtervægtene ved denne sidste pyrolyse var stabil, da alt pyrolyserbart materiale var pyrolyseret under den foregående pyrolyse. Figur 8.3 viser en oversigt over de trin, hvert enkelt filter gennemgik under undersøgelsen.



Figur 8.3. Oversigt over de forskellige trin, som hvert enkelt filter gennemgik under pyrolyseringsforsøgene.

8.3.2 Pyrolysering af rene filtre

Tyve filtre blev forpyrolyseret som ovenfor beskrevet, før de blev benyttet. Heriblandt tre tomme (uden kvartsuld). Filtrene blev opdelt i dem, der visuelt kunne ses at have været udsat for høje temperaturer tidligere og dem, hvor dette ikke umiddelbart var tilfældet. Filtrenes vægte blev bestemt før og efter pyrolysen med følgende resultat (se tabel 8.4):

Filterdele	Gennemsnit vægtændring	Antal filtre	Filter numre
Tom, ny filtercylinder (uden uld)	+2,4 mg ($\sigma=0,4$ mg)	3	
Tidligere pyr. cylinder med uld	-1,6 mg ($\sigma=0,4$ mg)	8	T90-T97
Nye cylindre med uld	-0,4 mg ($\sigma=0,6$ mg)	12	T98-T109

Tabel 8.4. Observerede masseændringer under pyrolyse af ikke-eksponerede kvartsuldfiltre. Filtrenes totalvægte var 27-29 gram.

Heraf er følgende estimater af filterdelene udregnet ud fra ovenstående resultater (se tabel 8.5):

Filterdel	Vægtændring
Ny cylinder	+2,4 mg
Tidligere pyr. cylinder	+1,2 mg
Kvartsuld (2 gram)	-2,8 mg

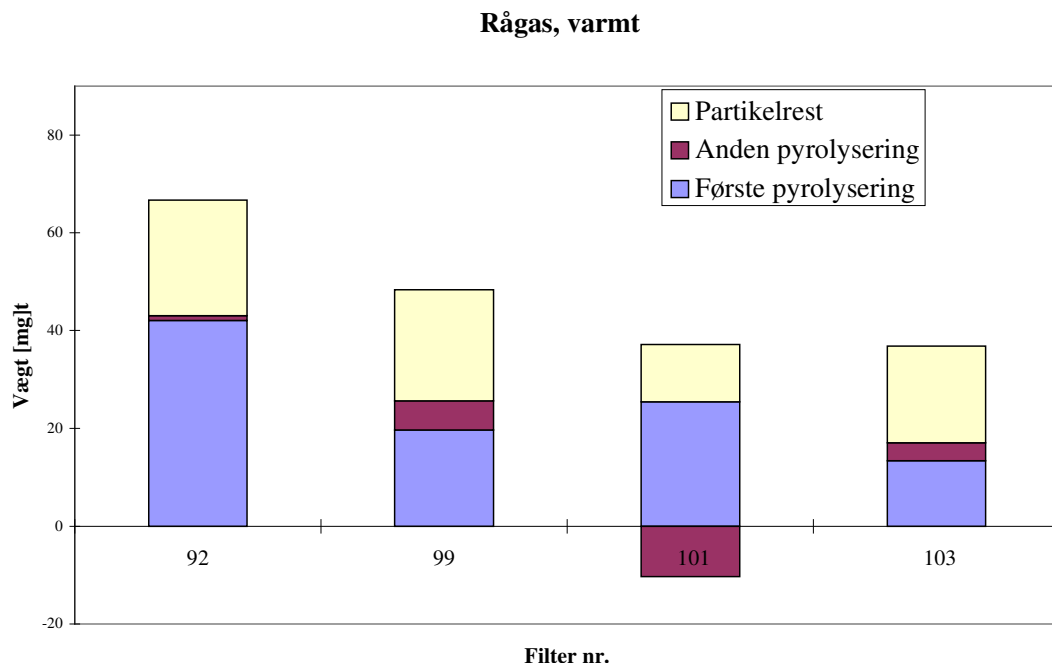
Tabel 8.5. Beregnede masseændringer af kvartsuldfiltrenes enkeltdele under pyrolyse ud fra målingerne i tabel 8.4.

8.3.3 Pyrolyse af filtre med partikler

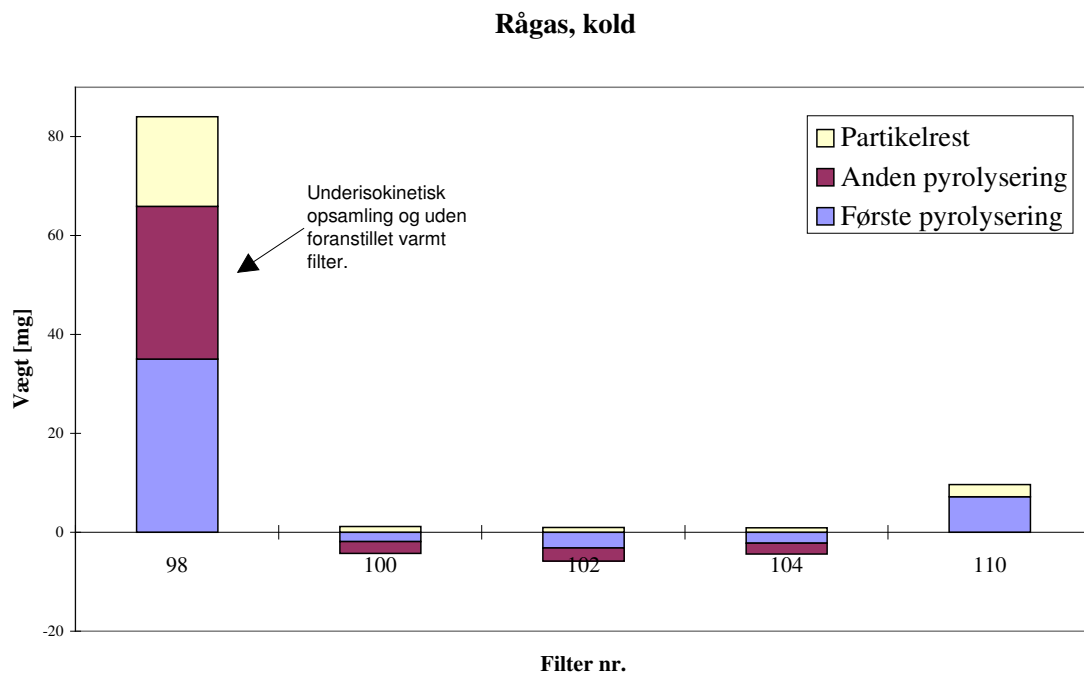
Resultaterne af pyrolyseringen af filtre med partikler er vist som søjlediagrammerne figurerne 8.4 til 8.7. Hver søjle repræsenterer ét filter. Søjleens højde er den samlede partikelmasse i milligram. Hver søjle er inddelt i:

- Pyrolyseret masse under første pyrolyse efter partikelopsamling.
- Pyrolyseret masse under anden pyrolyse efter partikelopsamling.
- Partikelrest (vægtdifferens mellem ”før partikelopsamling” og ”efter anden pyrolyse”).

Figur 8.4 viser grafen for pyrolyseringerne af filtre, der var benyttet til partikelopsamling i rågassen placeret varmt. Det ses her at filtrene under første pyrolysering tabte omkring halvdelen den opsamlede partikelvægt. Under den anden pyrolysering var der som ventet kun små vægtudsving, som sikkert kan tilskrives metodens usikkerhed. For filter 101 måltet dog en masseforøgelse på 10 mg. Dette skyldes muligvis, at et fnug eller lignende utilsigtet er havnet på filtret under håndteringen.



Figur 8.4. Resultater af pyrolysering af kvartsuldsfiltre benyttet til partikelopsamling i den rå gas placeret varmt (se figur 7.13). For filter 101 registreredes en vægtforøgelse under anden pyrolysering. (Den samlede partikelmasse er i alle tilfælde søjlens højde over nul-punktet).



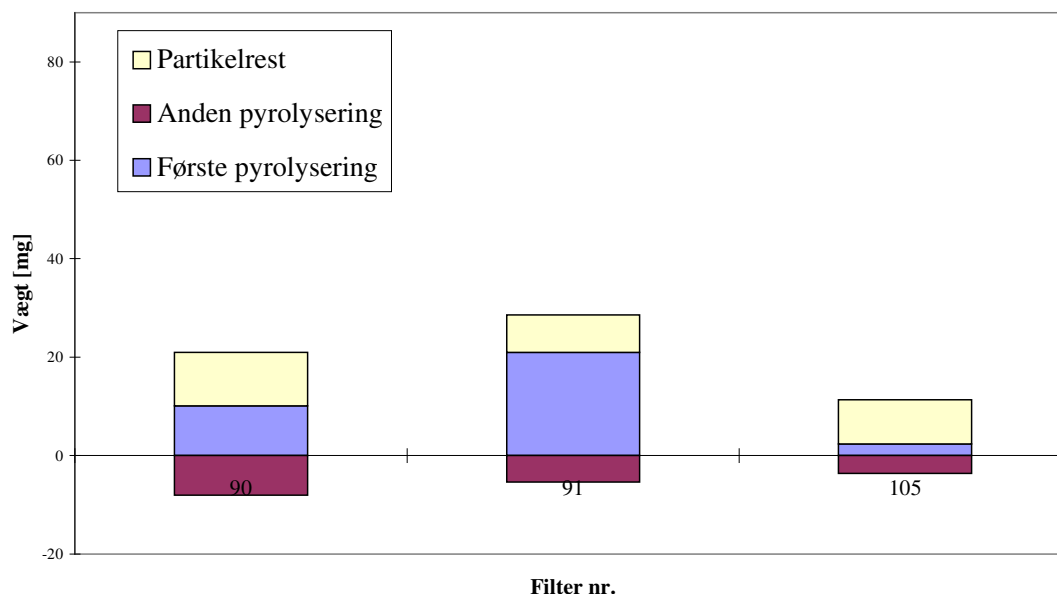
Figur 8.5. Resultater af pyrolysering af kvartsuldsfiltre benyttet til partikelopsamling i den rå gas placeret koldt (se figur 7.13).

Det første filter, der blev benyttet til partikelopsamling placeret koldt i rågassen (filter 98), blev benyttet uden et foranstillet "varmt" filter som på figur 7.13. Desuden var målingen utilsigtet meget underkinetisk, hvilket resulterede i, at der i prøveudtaget blev suget et overtal af eventuelle større partikler ud til opsamling på filtret. Desuden betyder det mindre gasflow gennem filtret, at en større partikelmængde kunne opsamles på dette, før tryktabet nåede den øvre grænse, hvor partikelopsamlingen afsluttedes. Desuden var forgasserens tilstand på opsamlingstidspunktet således, at der kunne forventes et større tjæreindhold end ved de andre målinger. Alt dette peger mod, at der måtte forventes et større indhold partikler på dette filter, hvilket tydeligt bekræftes på figur 8.5. Dette filter indeholdt den største partikelmasse af samtlige filtre i denne undersøgelse, cirka 84 mg partikler.

Det er bemærkelsesværdigt, at dette filter under den anden pyrolyse tabte omtrent samme vægt som under den første - omkring 40% af den opsamlede partikelvægt. Da det forventedes, at vægten var stabil under anden pyrolysering, må der være betydelige uforklarede effekter på denne måling.

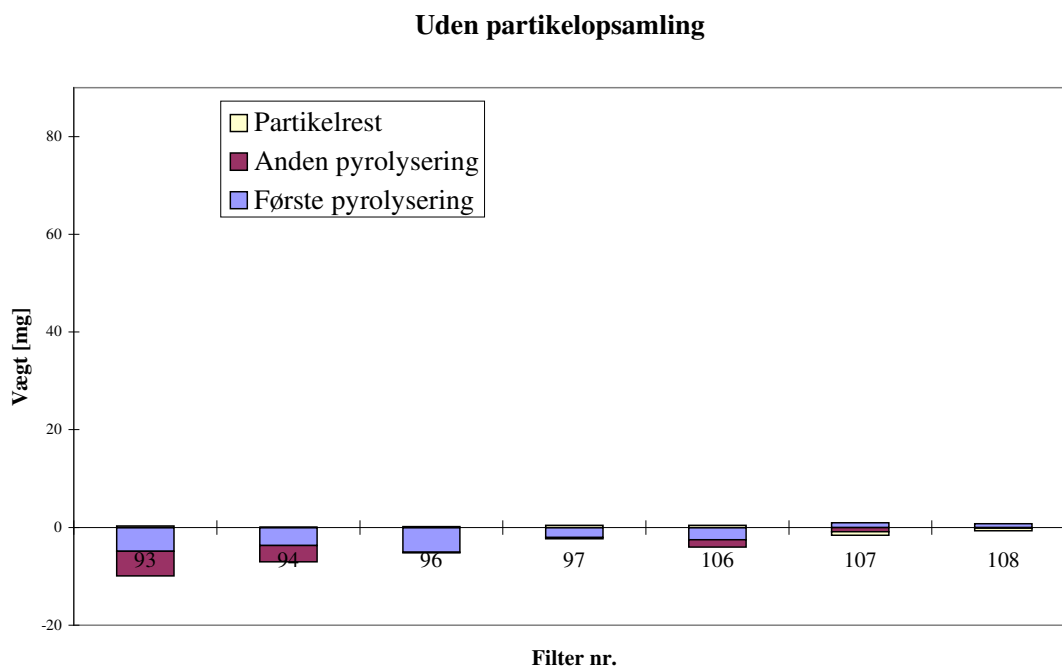
For resterende filtre fra kold placering i rågassen opsamlede alle under 7 mg partikler. Vægtdifferencerne for disse filtre er sandsynligvis hovedsageligt udtryk for måleusikkerhed. Der var på disse filtre ikke synlige mængder partikler.

Efter scrubber



Figur 8.6. Resultater af pyrolysering af kvartsuldsfiltre benyttet til partikelopsamling i gassen efter venturiskrubberen.

Filtrene, der blev benyttet til partikelopsamling efter venturiskrubberen, indeholdt 12-20 mg partikler. Resultatet af den første pyrolysering varierede meget mellem de tre filtre, mens der under den anden pyrolysering som ventet måltas vægttab, der kunne tilskrives måleusikkerheden.



Figur 8.7. Resultat af pyrolysering af komplette kvartsuldfiltre, der ikke blev benyttet til partikelopsamling. 'Partikelrest' må i dette tilfælde betragtes fuldstændigt som positive målefejl.

De filtre, der ikke blev benyttet til partikelopsamling (figur 8.7), udviste som ventet små vægtudsving. De havde dog en svag tendens til at miste vægt under pyrolyseringerne. Alle disse filtre tabte dog mindre end 10 mg under de to pyrolyseringer.

8.3.4 Konklusion på filterpyrolyseringer

Alt i alt må det konkluderes, at pyrolysering af partikler i kvartsuldfiltre efter den afprøvede fremgangsmåde kan være behæftet med betydelige uforklarlige fejlkilder og derfor ikke umiddelbart kan anbefales anvendt.

Pyrolyseringerne af filtre med partikler opsamlet efter scrubberen (figur 8.6) viste meget varierende resultater. Generelt må det siges, at metodeusikkerheden er omtrent lige så stor som selve måleværdierne, da de blanke filtre (figur 8.7) viste udsving på op til knap 10 mg, mens kun ét filter (filter 98) indeholdt mere end 25 mg partikelmasse.

Mest kritisk er nok resultatet af en yderligere pyrolysering af filter 98, der indeholdt den største partikelmasse. Det var ventet, at massen forblev uændret, men det var ikke tilfældet. Der blev på ny registreret pyrolyserbar tjære på partiklerne.

En forklaring på de uventede massetab kunne være, at små mængder ilt havde gemt sig mellem fibre i filterulden på trods af at filtrene stod i en N_2 -atmosfære i ovnen i 16 timer, før de blev varmet op. For at forbrænde 10 mg kulstof til CO kræves 13,3 mg O_2 . Det svarer til 20 cm³ ved 25°C og atmosfæretryk. Forbrænding til CO_2 ville kræve det dobbelte volumen O_2 . Filterulden udfylder kun et volumen på ca. 34 cm³ i filtrene. Hvis dette volumen fyldtes helt med ilt ville det maksimalt kunne forbrænde 17 mg kulstof. Denne mængde nedsættes ved forbrænding til CO_2 , ligesom størstedelen af volumenet forventes at være udfyldt med kvartsuldfibre og N_2 ved pyrolysen. Det vurderes derfor, at forbrænding af kulstof under

pyrolysen kun ville kunne medføre vægttab på under 1 mg pr. filter, hvilket ligger indenfor vejeusikkerheden.

8.4 Sammenligning af tjærebestemmelsesmetoder

I dette afsnit præsenteres sammenlignende bestemmelser af tjære ved ekstraktioner med forskellige opløsningsmidler og pyrolysering.

Ved tjærebestemmelser defineres "tjære" ofte operativt ud fra den anvendte målemetode. Forskellige målemetoder vil derfor - korrekt - komme frem til forskellige værdier for tjæreindholdet. Denne undersøgelse er lavet for at sammenligne resultatet af de forskellige metoder anvendt på større, homogene partikelprøver hentet fra 100kW forgasseren.

8.4.1 Ekstraktion af dieselpartikler (Litteratur)

Tidligere sammenlignende analyser [Williams og Chock, 1979] er foretaget på sod opsamlet i udstødningen fra dieselmotorer, der kørte på diesel. Tabel 8.6 viser den ekstraherede masse ved ekstraktioner med forskellige opløsningsmidler i forhold til massen ekstraheret med en binær blanding af benzen-ethanol (4:1). Yderligere forsøg med tilsætning af benzo(a)pyren viste, at dichlormethan var dårligere (inkonsistente og lavere værdier) til at ekstrahere dette stof end benzen-ethanol blandingen.

Opløsningsmiddel	Opløseligheds index
Dichlorethan-ethanol	1.12
Benzen-ethanol	1.00
Chloroform-ethanol	0.99
Cyclohexan-ethanol	0.93
Benzen-isopropanol	0.92
Dichlormethan-ethanol	0.88
Dichlorethan-isopropanol	0.85
Cyclohexan-isopropanol	0.80
Dichlormethan	0.66
Dichlorethan	0.66

Tabel 8.6. Ekstraheret masse - hovedsageligt benzo(a)pyren - fra diesel-sod ekstraheret med forskellige opløsningsmidler relativt til benzen-ethanol opløsning [Williams og Chock, 1979].

8.4.2 Fremgangsmåde

I vinteren 1998-99 blev der udført sammenlignende tjærebestemmelser af (sod-)partikler fra 100 kW tottrinsforgasseren. Homogene prøver blev taget fra tre kilder:

- **Rågas** - Partikler fra filtre, der havde filtreret partikler opslemmet i acetone i forbindelse med tjærebestemmelse af rågassen ved forgasserens udmunding. Disse partikler havde altså i forvejen gennemgået en delvis ekstraktion med acetone. Derfor gennemførtes en fuldstændig soxhlet-ekstraktion med acetone inden de resterende analyser. Kun knap 1 gram partikler var tilgængelige. Grundet den begrænsede partikelmasse, blev der kun benyttet to analysemetoder på disse partikler.

- **Vandfilter** - Partikler fra et vandfilter, der rensede vand fra vådskrubberprocessen. Inden partiklerne blev skrabet af filtret, blev dette tørret ved 104°C i et døgn. Mere end 20 gram partikler var tilgængelige.
- **Gasfilter** - Partikler fra et 10 µm partikelfilter, der filterede gassen efter vådskrubberprocessen, hvor den havde en temperatur på omkring 35°C. Også disse partikler var efterfølgende tørret ved 104°C i flere døgn. Mere end 20 gram partikler var tilgængelige.

Følgende gravimetriske tjærebestemmelsesmetoder blev benyttet:

- **Pyrolyse** ved 600°C i nitrogen.
- Soxhlet ekstraktion med **acetone**
- Soxhlet ekstraktion med **dichlormethan**¹
- Soxhlet ekstraktion med **anisol**²
- **Serier** af efterfølgende ekstraktioner med ovenstående opløsningsmidler

De forskellige metoder repræsenterer hver sin operative tjæredefinition (jvf. indledningen). Alle soxhlet ekstraktioner kørte i 8-16 timer med en ekstraktionscyklus på ca. 10 minutter. Der blev kun udført en enkelt bestemmelse for hver partikel- og analysetype.

Til ekstraktionerne blev de indsamlede partikler puttet i partikelfiltre, der var foldede om partiklerne således at disse ikke kunne falde ud. Hver af disse partikelpakker indeholdt 1-4 gram partikelmasse. Efter ekstraktionerne blev partikelpakkerne lagt til afdampning i et døgn og herefter i klimarum i et døgn før vejning.

Grundet anisols høje kogepunkt på 155°C ved 1 atm, blev partikelpakkerne efter anisol-ekstraktionerne efterfulgt af tørring ved 80°C i tre-fire timer samt ugelang lagring før vejning. Denne håndtering kan muligvis have indflydelse på det resultat, at anisol-ekstraktioner gav de største massetab. Dette forventedes dog ikke for partikler fra vand- og gasfilteret, da disse partikler fra starten var langtidstørret ved 120°C. Generelt var anisol-ekstraktionerne forbundet med mere besvær end de andre ekstraktioner, da ekstraktionstemperaturen var højere, ligesom den efterfølgende udtørring af partikelpakker og rensning af glasvarer besværliggjordes.

For at forsøge at bestemme, hvor på partiklerne tjæren havde siddet, bliver SEM³-billeder taget af en ubehandlet prøve og en prøve ekstraheret med acetone og dichlormethan. Disse billeder er i skrivende stund endnu ikke modtaget fra SEM-laboratoriet.

8.4.3 Et-trins analyser

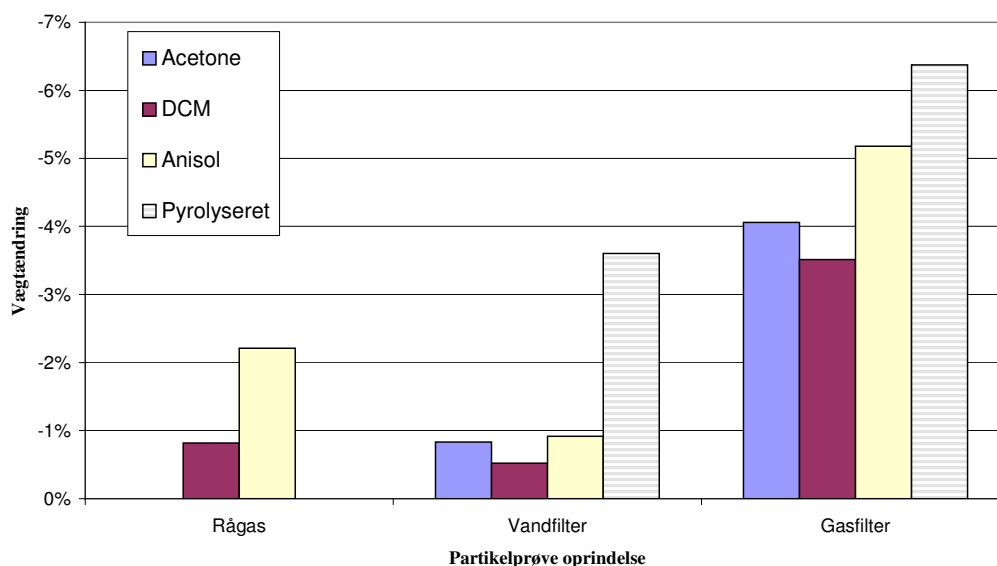
Pyrolyse af partiklerne blev foretaget i nitrogen ved 600°C i 6 timer. Tjæremængden blev bestemt ved differensvejning af keramikdiglerne. Der blev anvendt ca. 10 gram partikelmasse pr. pyrolysering.

¹ Dichlormethan er et meget benyttet opløsningsmiddel ved tjæreekstraktioner.

² Anisol foreslås benyttet til bestemmelse af "Heavy Tars" i "Guideline for Sampling and analysis of tars, condensates and particulates from biomass gasifiers" af Salzmann et al, ETHZ, Zurich 1997.

³ Scanning elektron mikroskop

Resultaterne efter første ekstraktion er vist i figur 8.8.



Figur 8.8. Vægttab ved ekstraktion eller pyrolyse af adskilte partikelprøver. Ekstraktionerne er angivet med det anvendte opløsningsmiddel. Hver søjle er resultatet af en enkelt tjærebestemmelse.

Der ses en konsistent rangorden i tjærebestemmelserne. Tabel 8.7 viser metodernes tjærebestemmelse i forhold til bestemmelsen med anisol-ekstraktion. Pyrolyse gav det højeste tal efterfulgt af ekstraktioner med henholdsvis anisol, acetone og dichlormethan.

Det er bemærkelsesværdigt, at ekstraktion med det meget brugte opløsningsmiddel dichlormethan registrerede den mindste tjæremasse af de afprøvede opløsningsmidler. Dette stemmer godt overens med Williams og Chocks resultater fra dieseldrift i tabel 8.5. Her ekstraheredes med dichlormethan ca. 59% af massen i forhold til det bedste opløsningsmiddel (en dichlorethan-methanol blanding). Fælles for disse og nærværende forsøg kan det altså siges, at dichlormethan ekstraherede omkring 60% i forhold til det bedste opløsningsmiddel.

Der blev kun foretaget to bestemmelser ved pyrolyse. En af partikler fra vandfiltret og en af partikler fra gasfiltret. Resultaterne af disse hang dårligt sammen med resultaterne fra ekstraktionerne. Således pyrolyseredes henholdsvis 392% og 123% af den vægt, der ekstraheredes med anisol. Sammenholdt med de svingende resultater af pyrolysering af partikler i kvartsuldfiltre (afsnit 8.3.3) må det konkluderes, at tjærebestemmelser ved pyrolyse med de benyttede metoder ikke kan anbefales uden yderligere metodeudvikling og validering. Årsagen til de svingende resultater ved pyrolyse blev ikke fundet.

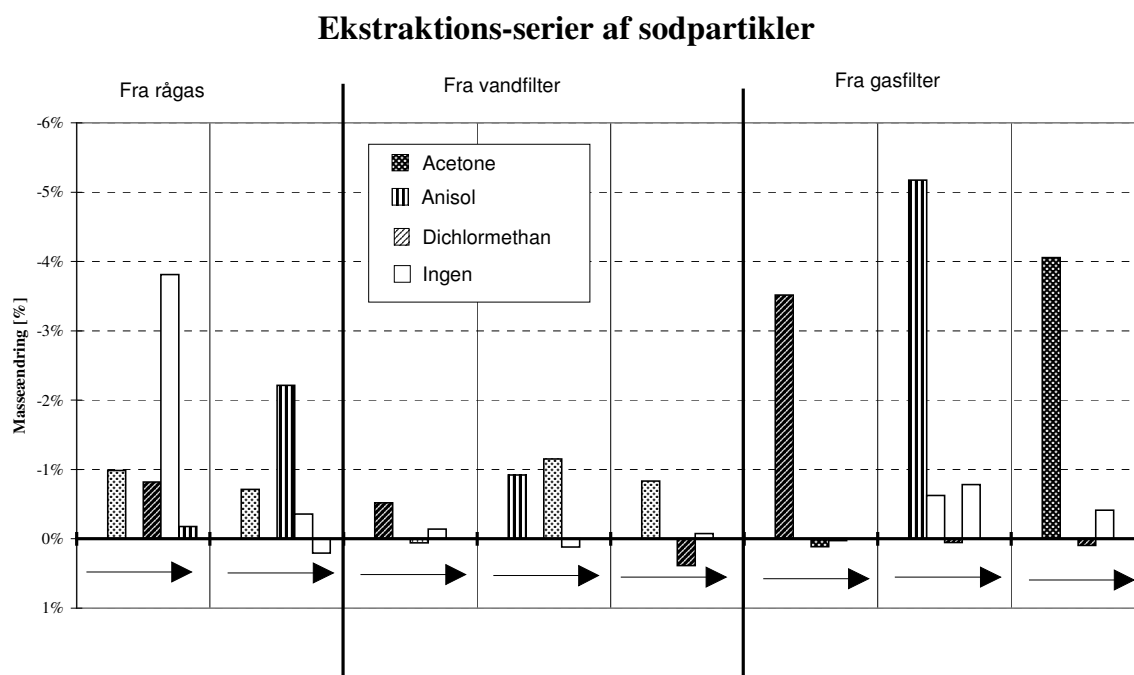
Analysemetode	Rågas	Vandfilter	Gasfilter
Pyrolyse, 600°C, nitrogen		392%	123%
Ekstraktion, anisol	100%	100%	100%
Ekstraktion, acetone		90%	78%
Ekstraktion, dichlormethan	>37%*	57%	68%

Tabel 8.7. Vægttab ved ettrins-analyser relativt til anisol-ekstraktion.

*Det sandsynliggøres nedenfor, at det viste tal er mindre end det virkelige massetab p.g.a. en vejefejl for denne partikelpakke (P5).

8.4.4 Efterfølgende ekstraktioner

Efterfølgende ekstraktioner blev udført på filterpakkerne med registrering af vægten mellem hver ekstraktion. Figur 8.6 viser de resulterende vægtdifferencer. Hver filterpakke er repræsenteret med en række søjler, der angiver vægtdifferenser ved ekstraktionerne i kronologisk orden fra venstre mod højre. Hver serie er adskilt med tynde lodrette linier. I tilfælde, hvor der gik flere uger mellem ekstraktionerne, blev filtrene vejte på ny. Massedifferencer uden mellemliggende ekstraktioner er angivet med hvide søjler i figur 8.9. Disse kan muligvis være udtryk for små ændringer i klimarummets temperatur eller fugtighed.



Figur 8.9. Vægttab ved serier af ekstraktioner af partikelprøver er vist som en række søjler for hver partikelpakke. Ekstraktionsrækkefølgen går fra højre mod venstre. De hvide søjler er registrerede vægtændringer under lagringen mellem ekstraktionerne.

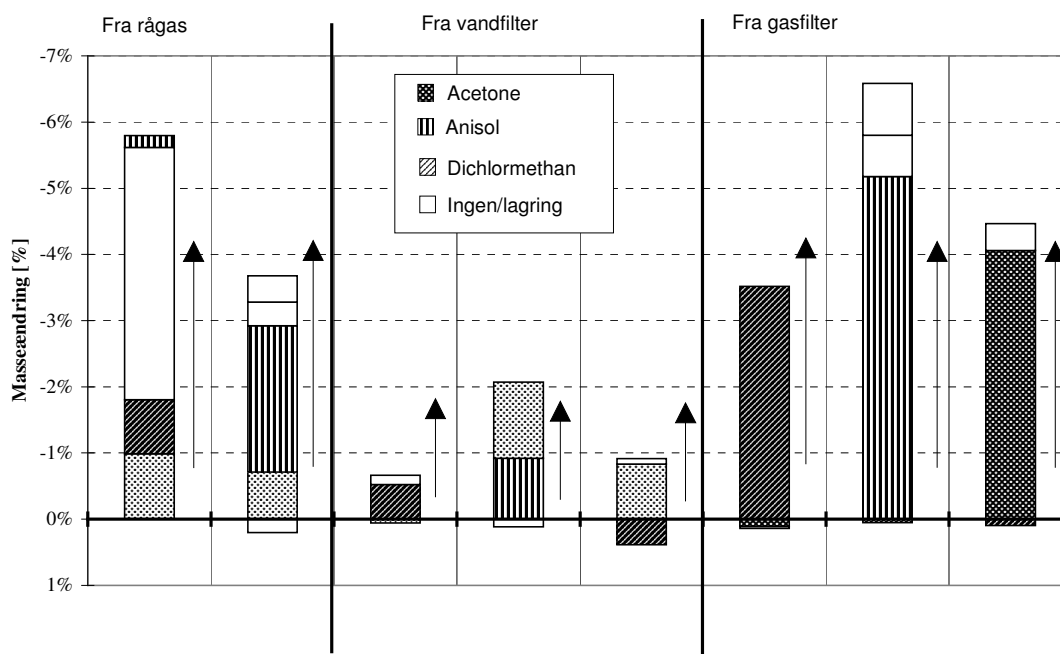
For filter P5 ses et stort massetab under lagring af partiklerne (i dette tilfælde flere måneder). At andre pakker ikke udviste en tilsvarende masseændring, kan muligvis tilskrives en

vejfejl. Vægttabet er muligvis foregået i ekstraktionen før (dichlormethan) eller efter (anisol).

Massetabet ved de efterfølgende ekstraktioner var generelt meget små. Kun pakkerne P5, P6 og V8 havde betydelige massetab ved anden ekstraktion. Det kan ikke afvises, at massetabet for pakke V8 stammer fra rester af anisol fra den foregående ekstraktion, selvom de anisol-ekstraherede filtre blev opvarmet moderat og lagret i en uge før vejning, netop for at undgå en sådan effekt. Det kan noteres, at M11 udviste samme tendens til massetab ved efterfølgende vejninger efter anisol-ekstraktion.

Det er mere sandsynligt, at massetabet fra de to rågas-pakker (P5, P6) efter acetone-ekstraktionen var udtryk for en reel yderligere ekstraherbar masse.

Samlet kan det derfor konkluderes, at det sandsynligvis kun var rågas-partiklerne, der havde et virkeligt registrerbart massetab ved den følgende ekstraktion. Til gengæld gjaldt dette begge rågas-pakkerne. Ud over at komme fra en anden kilde end de to andre partikeltyper, var rågas-partiklerne de eneste, der *ikke* havde været tørret ved 104°C før tjærebestemmelsen. Dette kan muligvis forklares ved, at moderat flygtige stoffer kunne ekstraheres ved anden ekstraktion, mens de tungere blev bundet til partiklerne under den første ekstraktion. En teoretisk baggrund for en sådan spekulation kendes dog ikke.



Figur 8.10. Vægttab ved serier af ekstraktioner (samme indhold som figur 8.9). Her er massetabet ved efterfølgende ekstraktioner lagt ovenpå den første. Illustrerer bedre den samlede tjærebestemmelse, men viser ikke negative registreringer korrekt.

8.4.5 Konklusion om tjærebestemmelsesmetoder

Tjærebestemmelse med pyrolyse og ekstraktioner med tre forskellige opløsningsmidler viste, at ekstraktion med det meget brugte dichlormethan gav den *mindste* vægtbestemmelse. Dette resultat var gennemgående for de tre partikelprøver. Disse ekstraktioner samt ekstraktioner af diesel-sod i litteraturen viser, at dichlormethan kun er i stand til at ekstrahere omkring 60% i forhold til de bedste af de afprøvede opløsningsmidler.

På den anden side var de mere effektive anisol-ekstraktioner forbundet med mere besvær i laboratoriet grundet anisols høje kogepunkt og derfor mere tidskrævende. Derfor kan det være fornuftigt at fortsætte brugen af dichlormethan som indikator for tjæreindholdet, idet det bemærkes, at andre metoder (og dermed andre operative tjæredefinitioner) omfatter større masser "tjære". Resultatet af ekstraktionerne peger dog på, at den mere effektive - og mindre giftige - acetone er et godt opløsningsmiddel til tjærebestemmelse af partikelprøver, der ligner de her analyserede.

Pyrolyse af to forskellige partikelprøver resulterede i massetab, der lå på henholdsvis 125% og 393% af det, der på tilsvarende prøver ekstraheredes med det mest effektivt afprøvede opløsningsmiddel, anisol. På trods af at der ikke er tale om dobbeltmålinger, og at partiklerne kom fra forskellige kilder, anses denne store forskel for at være udtryk for en ukontrolleret målefejl. Indtil dette er nærmere belyst, bør tjærebestemmelser ved den beskrevne pyrolyse-metode anskues med en vis skepsis.

Kapitel 9 Undersøgelser af kondensat

Ved forgasning af biomasse til motordrift dannes kondensat ved køling af gassen. Totrinsprocessen er oprindeligt udviklet til forgasning af halm, der har et lavt vandindhold. Ved at benytte vanddamp som forgasningsmiddel kan det producerede kondensat benyttes som forgasningsmiddel. Herved producerer totrinsprocessen ikke kondensat, som ved de fleste forgasningsprocesser vil indeholde miljøfremmede stoffer. Ved forgasning af træflis, som har et højere vandindhold end halm, skal flisen tørres til ca. 20% fugt, før processen ikke er netto vandproducerende. Ved forgasning af træflis har brændslet som udgangspunkt det vandindhold, der erfaringsmæssigt giver gode forgasningsegenskaber. For at undgå tørring af flis er det en attraktiv løsning at udlede det producerede kondensat til det offentlige kloaksystem.

Der er derfor lavet undersøgelser af kondensatet både med hensyn mulighederne for recirkulation af kondensatet og med hensyn til mulighederne for udledning af kondensat til den offentlige kloak.

Hvorvidt kondensatet kan afledes, kan ikke entydigt bestemmes, idet miljøkravene til renheden af spildevand afhænger af recipienten (modtageren) af spildevandet. Udledes kondensatet til et rensningsanlæg, afhænger tilladelse til afledning af rensningsanlæggets størrelse, vandmængden fra forgasseren og renheden af spildevandet.

I den sidste ende er det kommunen, hvori rensningsanlægget ligger, der har den fulde kompetence til at afgøre, under hvilke forhold afledningen af spildevand kan ske.

I følge [Miljøstyrelsen, 1994] bør kravfastsættelsen til den enkelte virksomheds spildevand ske ud fra hensynet til - på den ene side:

- Tilstopning og korrosion m.v. i afløbssystemet.
- Arbejds miljø for kloakarbejdere, og hensynet til kloakpumpestationernes naboer m.v.
- Renseanlæggets processer.
- Anvendelsesmulighederne for slammet fra rensesanlægget.
- Eventuelle nedbørsbetingede overløb direkte til et vandområde.
- Det vandområde, der skal modtage det rensede vand.

Og på den anden side:

- Virksomhedens muligheder for at reducere ved renere teknologi og intern rensning.

Ved afledning af kondensat fra forgassere er der fokuseret på problematikken omkring rensesanlæggets processer, anvendelsesmulighederne for slammet fra rensesanlægget og hensynet til det vandområde, der skal modtage det rensede vand.

Der er således lavet undersøgelser af hvorvidt kondensatet fra 100 kW forgasseren:

- Hæmmer den biologiske proces i rensningsanlæg.
- Indeholder miljøskadelige stoffer.

Med mindre andet er anført, er det benyttede kondensat udtaget fra køleren d. 9. september mellem kl. 11.00-14.00.

Analyser af kondensatets og vaskevandets kemiske sammensætning ses i bilag 9.

9.1 Nitrifikationshæmning fra kondensat

Spildevand, der afledes til offentlig kloak, må kun i begrænset omfang hæmme den biologiske proces i rensningsanlægget. Den mest følsomme af processerne er i mange sammenhænge nitrifikationen. Flere undersøgelser dokumenterer, at nitrifikationsprocessen i forhold til en lang række stoffer udviser hæmning ved koncentrationer, som ligger betydeligt under de koncentrationer, der påvirker den aerobe respiration. [Miljøstyrelsen, 1994].

Ved hæmningsforsøg benyttes aktivt slam fra et rensningsanlæg, hvori prøven iblandes. Herefter måles, hvor meget nitrifikationen hæmmes i procent. Der benyttes to grænseværdier ved 20 % indblanding af prøve i aktivt slam. Hvis nitrifikationshæmningen her er større end 50 % bør tilladning til rensningsanlæg som udgangspunkt ikke tillades. Er nitrifikationshæmningen mellem 20-50 % ved 20 % indblanding, bør der laves undersøgelser af, om slammet tilvænnenes spildevandet, således at hæmningen med tiden reduceres. Er nitrifikationshæmningen derimod under 20 % kan spildevandet umiddelbart tilledes rensningsanlægget.

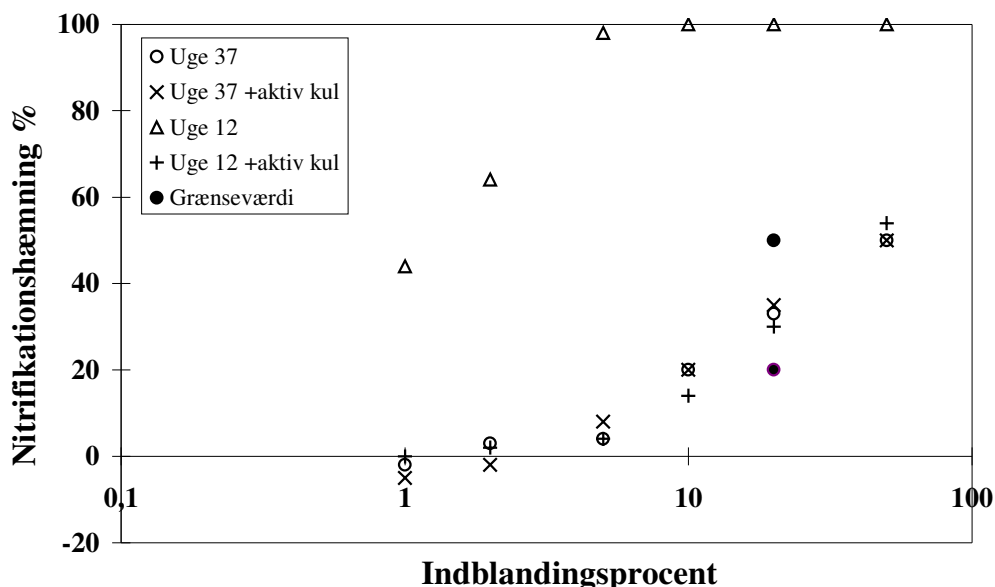
Forsøgene af kondensatets nitrifikationshæmmende effekt er udført af Jes La Cour Jansen på Lunds Universitet.

Der blev udført en række hæmningstest på kondensatet fra 100 kW forgasseren. Der blev lavet forsøg med kondensat fra forsøget i uge 37 1998 udtaget fra køleren d. 9. september mellem klokken 11.00-14.00 og fra forsøget i uge 12 1998 før ombygningen af forgasseren.

9.1.1 Hæmning af kondensat før og efter rensning med aktivt kul

Da tidligere undersøgelser har vist at aktivt kul kan rense kondensat fra forgassere bl.a. ved at reducere indholdet af PAH forbindelser væsentligt [Bentzen et. al., 1998] er hæmningsforsøgene udført med ubehandlet kondensat og med kondensat, der er rensset med aktivt kul.

Som aktivt kul er knust koks fra 100 kW forgasseren fra januar 1998 forsøget benyttet. Denne koks egenskaber som aktivt kul er detaljeret undersøgt og er velegnet som aktivt kul [Bentzen et. al., 1998]. Til rensning af kondensat fra uge 12 blev 10 gram knust koks omrørt i 1 liter kondensat, og kondensatet er efterfølgende filtreret i først et 8 µm filter og derefter i et 0,45 µm filter. Til rensning af kondensat fra uge 37 blev kun 5 gram knust koks benyttet. Indholdet af organisk stof i disse prøver ses i afsnit 9.2.3.



Figur 9.1 Resultater af hæmningsundersøgelser på kondensat fra tottrinsforgasseren. Bemærk at x-aksen er logaritmisk skala.

På figur 9.1 ses resultaterne af hæmningsundersøgelser på fire kondensatprøver. Der er lavet hæmningsundersøgelse på ubehandlet og aktivt kulbehandlet kondensat fra forgasseren før ombygningen (uge 12) og efter ombygningen (uge 37).

Det ses, at det ubehandlede kondensat fra forsøget i uge 12 hæmmer uacceptabelt meget, men det ses også, at simpel behandling med aktivt kul reducerer hæmningen så meget, at det rensede kondensat er i gråzoneområdet, hvor der bør laves yderligere undersøgelser f. eks. tilvænnings-test. Tilsvarende resultater er opnået på forsøg med og undersøgelser af kondensat fra forgasseren i Høgild.

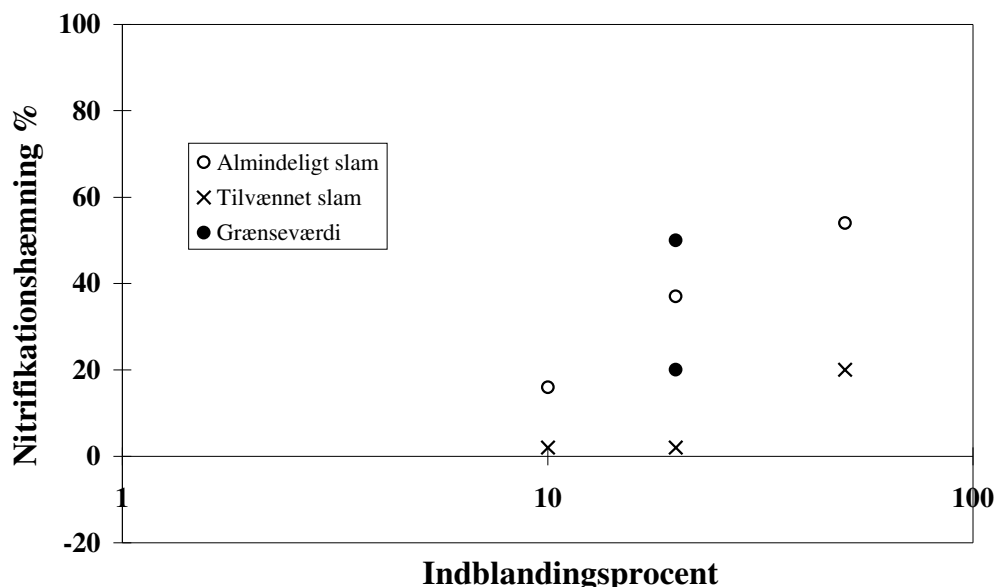
Hæmningskurverne for det ubehandlede og for det aktivt kulbehandlede kondensat fra forsøget i uge 37 ligger lige oven i værdierne fra det rensede kondensat fra uge 12. Selvom kondensatet var væsentligt renere kunne behandling med aktiv kul altså ikke reducere hæmningen yderligere.

Ud fra disse analyser kan det konkluderes, at kondensat fra 100 kW forgasseren hæmmer den biologiske rensningsproces i rensningsanlæg, så yderligere undersøgelser skal klarlægge, hvorvidt denne hæmning aftager med tiden.

9.1.2 Tilvænnings-test

Der er udført forsøg med tilvænnings af slam til kondensat fra tottrinsforgasseren fra forsøget i uge 37 1998. Tilvænningsen er sket over tre uger i et lille aktivt slam anlæg. Der blev startet op den første uge med lave - men stigende tilførsler og herefter holdt et niveau, således at kondensatet udgjorde ca. 40 % af vandet i anlægget.

På figur 9.2 ses kondensatets hæmmende effekt overfor det normale slam, der benyttes ved undersøgelserne og det slam, der er tilvænnet kondensatet.



Figur 9.2 Hæmning fra kondensat af almindeligt slam og af slam tilvænnet kondensat.

Det ses af figur 9.2, at der er en moderat hæmning af det almindelige slam svarende til resultaterne i figur 9.1. Ammoniumindholdet i kondensatet er højt (1340 mg/l), således at den hæmmende effekt kan skyldes ammoniumindholdet (se 9.1.3).

Kondensatets hæmmende effekt på det tilvænnede slam er stærkt reduceret til et niveau, der umiddelbart vil kunne accepteres ved tilledning til et kommunalt renseanlæg. Der er således gode indikationer af at den hæmmende effekt af kondensatet kan anses for moderat og af en karakter, der ikke giver problemer for kommunale renseanlæg.

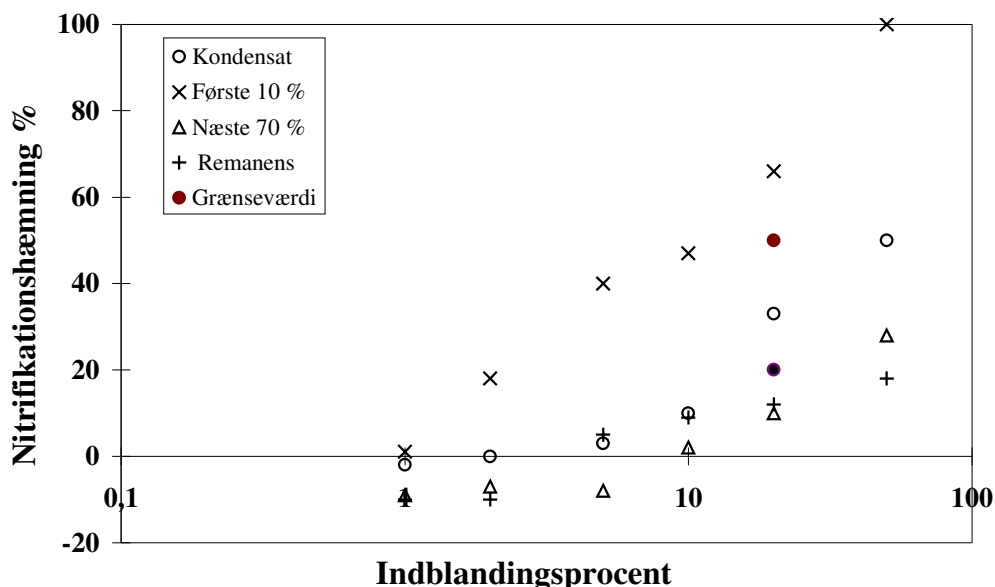
9.1.3 Hæmningstest af destilleret kondensat

For at undersøge hvorvidt hæmningen skyldes ammoniumindholdet i kondensatet blev 1000 ml kondensat fra forsøget i uge 37 1998 destilleret. Da ammoniaks kogepunkt er lavere end vands kogepunkt vil ammoniak blive destilleret fra først. Hæmningen blev derefter undersøgt på kondensatet og tre fraktioner af destillatet: De første 10 % destillat der blev destilleret, de næste 70 % og remanensen. (Se tabel 9.1 og figur 9.3).

Prøvetype	COD mg/l	Ammonium mg/l	Nitrat mg/l	Fosfor mg/l	pH	Ledningsevne* mS/cm
Kondensat	56	1395	0,10	-	9,08	8,90
Første 10 % destillat	32	8175	0,08	-	9,65	23,90
Næste 70 % destillat	10	531	0,08	-	9,52	2,20
Remanens	209	0	0,18	-	9,76	4,25

* målt i 5 gange fortynding

Tabel 9.1 Oversigt og enkel kemisk karakterisering af prøver fra totrinsforgasseren før og efter destillation.



Figur 9.3 Hæmning fra kondensat og af tre fraktioner fra destillation af kondensat.

Det ses i tabel 9.1 og på figur 9.3, at kondensatet indeholder 1395 mg ammonium pr. liter, og at hæmningen svarer til tilsvarende forsøg (figur 9.1 og 9.2). De første 10 % destillat som indeholder 6 gange så meget ammonium hæmmer meget, mens den øvrige vandfraktion hæmmer mindre end det som grænseværdierne foreskriver.

Undersøgelser af hæmning fra ammonium bekræfter, at ved pH på 9 hæmmer vand med ammoniumkoncentrationer over 250 mg/l. Hvis ammoniumindholdet er over 1250 mg/l er nitrifikationshæmningen 100 %.

Konklusion på undersøgelser omkring nitrifikationshæmning

Med hensyn til nitrifikationshæmning kan kondensatet fra uge 37 forsøget afledes til kloak uden rensning.

Stort set hele nitrifikationshæmningen i prøverne fra tottrinsforgasseren kan henføres til ammoniumindholdet. Herudover er en vis hæmning tilstede, som ikke henføres til ammoniumindholdet, idet nogle prøver udviser moderat hæmning, der ikke kan henføres til et højt ammoniumindhold.

Kondensat fra forgasseren før ombygningen hæmmede nitrifikationsprocessen voldsomt, men en simpel behandling med aktivt kul fra forgasseren reducerede hæmningen til et acceptabelt niveau.

9.2 Organisk materiale i kondensat fra 100 kW forgasseren

Polyaromatiske hydrocarboner (PAH) dannes ved forbrænding. Nogle PAH-forbindelser er meget kræftfremkaldende og er derfor uønskede i spildevand og røggasser. Indholdet af PAH-forbindelser i kondensatet er blevet undersøgt på RISØ og på VKI.

9.2.1 Organisk materiale

Da tidligere undersøgelser har vist, at PAH-indholdet kan reduceres væsentligt ved rensning med aktivt kul [Bentzen et. al., 1998], blev både ubehandlet og aktivt kulbehandlet kondensat undersøgt for PAH-forbindelser på RISØ.

Da det er blevet fastslået, at partiklerne i gassen er submikrone sodpartikler, blev kondensatet filtreret med forskellige filtertyper for at undersøge, om noget af det organiske indhold skyldes partikler.

Der blev således undersøgt tre forskellige kondensatprøver fra uge 37 forsøget for organisk materiale:

- A. Kondensat, behandlet med aktivt kul (5,5 g aktivt kul til 1 liter kondensat omrørt 5 kvarter), 100 ml filtreret gennem 0,2 µm filter.
- B. Kondensat, behandlet med aktivt kul (5,5 g aktivt kul til 1 liter kondensat omrørt 5 kvarter), 900 ml filtreret gennem 0,45 µm filter.
- C. Kondensat, ubehandlet, ca. 1 liter filtreret gennem 0,45 µm filter.

Alle kondensatprøverne var først gennem hver deres 8 µm filter, og partikler filtreret fra den ubehandlede prøve (c) blev undersøgt for indhold af PAH.

I tabel 9.2 ses resultaterne af undersøgelserne af vandprøverne, og i tabel 9.3 ses resultaterne af undersøgelserne af de frafiltrerede partikler.

Prøve	pH	NVOC mg C/L	Phenol mg/L	Naphthalen mg/L
A	9,16	8,0		
B	9,17	4,8	0,001*	0,002*
C	9,15	6,3	0,0005*	0,02

* max

Tabel 9.2 Tre filtrerede kondensatprøver fra forsøget i uge 37 1998.

Prøve	Naphthalen mg	Phenanthren mg	Pyren mg
Filter	0,2	0,1	0,2

Tabel 9.3 Organiske stoffer fundet på frafiltrerede partikler ved ekstraktion af 8 µm filter fra 1 liter kondensat.

Det ses i tabel 9.2, at indholdet af naphthalen og phenol er meget lavt i kondensatet. Behandling af kondensat med aktivt kul bevirkede, at ingen af stofferne kunne bestemmes med rimelig sikkerhed.

Et noget overraskende resultat er, at den prøve, der blev filtreret med et 0,2 µm filter, indeholder mest organisk materiale NVOC = Non Volatile Organic Carbon. Det kan måske

skyldes målefejl, eller også kan det skyldes, at der kun blev frafiltreret 100 ml gennem dette filter og omkring en liter gennem de andre filtre. Herved blev filterkagen mindre, og hvis denne har en positiv renseeffekt, kan 0,2 µm filteret have renset dårligere end 0,45 µm filteret i gennemsnit.

Tallene i tabel 9.2 og 9.3 er direkte sammenlignelige, da der blev filtreret fra 1 liter kondensat. Det ses i tabel 9.3, at naphthalen indholdet ekstraheret fra partikelfilteret er væsentligt højere end det der er fundet i kondensatet: *PAH forbindelser sætter sig på partikler og er vanskeligt opløselige i vand.*

9.2.2 27 PAH- forbindelser målt af VKI i Hørsholm

Kondensatet fra tjæremålingerne i den producerede gas er blevet analyseret for 27 PAH- forbindelser af VKI i Hørsholm.

	9/9-98	10/9-98
Naphthalen	21	1,0
2-Methylnaphthalen	< 0,1	< 0,1
1-Methylnaphthalen	< 0,1	< 0,1
Biphenyl	< 0,1	< 0,1
Acenaphthylen	< 0,3	< 0,5
Acenaphthen	< 0,1	< 0,2
Dibenzofuran	0,2	< 0,1
Flouren	0,3	0,5
1-Methylflouren	< 0,1	< 0,1
Phenanthren	1,9	3,1
Anthracen	< 0,2	< 0,3
2-Methylphenanthren	0,2	< 0,1
2-Methylanthracen	< 0,1	< 0,1
1- Methylphenanthren	< 0,1	< 0,1
Fluranthen	0,3	0,3
Pyren	0,2	0,3
1-Benzoflouren	< 0,1	< 0,1
Benzo(a)anthracen	< 0,3	< 0,5
Chrysen	< 0,3	< 0,5
Benzo(b+j+k)flouranthen	< 0,3	< 0,5
Benzo(e)pyren	< 0,1	< 0,1
Benzo(a)pyren	< 0,2	< 0,4
Indeno(1,2,3-cd)pyren	< 0,2	< 0,4
Dibenzo(a,h)anthrecen	< 0,1	< 0,2
Benzo(g,h,i)perylene	< 0,2	< 0,4
Sum af 27 PAH'er	24	5

Tabel 9.4. Indholdet af 27 PAH- forbindelser i kondensat fra prøven udtaget 9. september og 10. september 1998. Værdierne er opgivet i µg/l.

Det ses i tabel 9.4, at der er så lidt af de fleste PAH forbindelser, at indholdet er under VKI's måleområde. Den væsentligste forskel på prøverne fra d. 9. september og den 10. september er indholdet af naphthalen. Naphthalen er toksisk og svært nedbrydeligt. Derfor bør indholdet af naphthalen reduceres til niveauet d. 10. september ved procesoptimering eller ved aktiv kulfiltrering.

9.2.3 Rensning af kondensat fra forsøg udført før ombygning

Der er lavet undersøgelser af PAH indholdet i kondensatet, fra før ombygningen af 100 kW-reaktoren. [Bentzen et. al., 1998].

Efterfølgende er kondensat fra uge 12 forsøget og fra Høgild forgasseren blevet undersøgt før og efter rensning med aktivt kul fra 100 kW forgasseren:

10 gram knust koks er omrørt i 1 liter kondensat og kondensatet er efterfølgende filtreret. For nitrifikationshæmning af disse prøver se afsnit 9.1.1

De undersøgte prøver benævnes:

1. Kondensat fra DTU uge 12, filtreret
2. Vaskevand fra Høgild, filtreret
3. Kondensat fra DTU uge 12 efter aktiv kulbehandling og filtrering.
4. Vaskevand fra Høgild, efter aktiv kulbehandling og filtrering.

I tabel 9.5 ses resultaterne af undersøgelsen.

	1	2	3	4
Visuelt	klar gul	grumset gulbrun	klar farveløs	klar næsten farveløs
Lugt	ammoniak	naphthalen	ammoniak	sødlig, glycolagtig
pH	9,07	8,75	9,29	9,13
NVOC, mg C/L	56	215	31	73
	mg/kg	mg/kg	mg/kg	mg/kg
phenol	12	90	0,01*	0,32
guaiacol	0,1*	0,2*	0,01*	-
2-methoxy-4-Me-phenol	-	0,005*	0,01*	-
øvrige phenoler	-	55	-	-
naphthalen	0,12	1,04	0,002	0,002
phenanthren	0,04	0,36	0,004	0,02
pyren	0,02	0,08	0,002	0,02
øvrige kulbrinter	0,9	1,4	-	-
ialt ved GC/MS	(15)	(150)	(0,1)	(0,5)

* max

Tabel 9.5 Vandprøver fra DTU forsøg uge 12 og fra Høgild før og efter aktiv kulbehandling.

Det ses i tabel 9.5, at behandling af kondensat fra medstrømsforgassere med aktivt kul reducerer indholdet af miljøfremmede organiske stoffer væsentligt. Sammenholdes disse resultater med hæmningstesten i afsnit 9.1.1, bekræftes den gode effekt med aktiv kulbehandling af kondensat.

Konklusion på undersøgelser om organisk materiale i kondensat.

Indholdet af PAH forbindelser i kondensatet er efter ombygningen af forgasseren meget lavt. For at reducere indholdet af PAH-forbindelser yderligere og for at være sikret i tilfælde af processvigt, kan man lede kondensatet gennem et aktivt kulfilter.

For at vurdere hvorvidt kondensatet kan afledes til kloak, med eller uden aktiv kulfiltrering, kræves ifølge VKI et større model- og analysearbejde, hvilket ikke er påbegyndt.

Ud fra analyserne på kondensatet efter ombygning og ud fra resultaterne med aktiv kul filtrering vurderes det, at kondensatet efter aktiv kulfiltrering vil være så rent, at miljøet ikke tilføres skadelige stoffer i nævneværdig mængde.

Kapitel 10 Temperaturmålinger

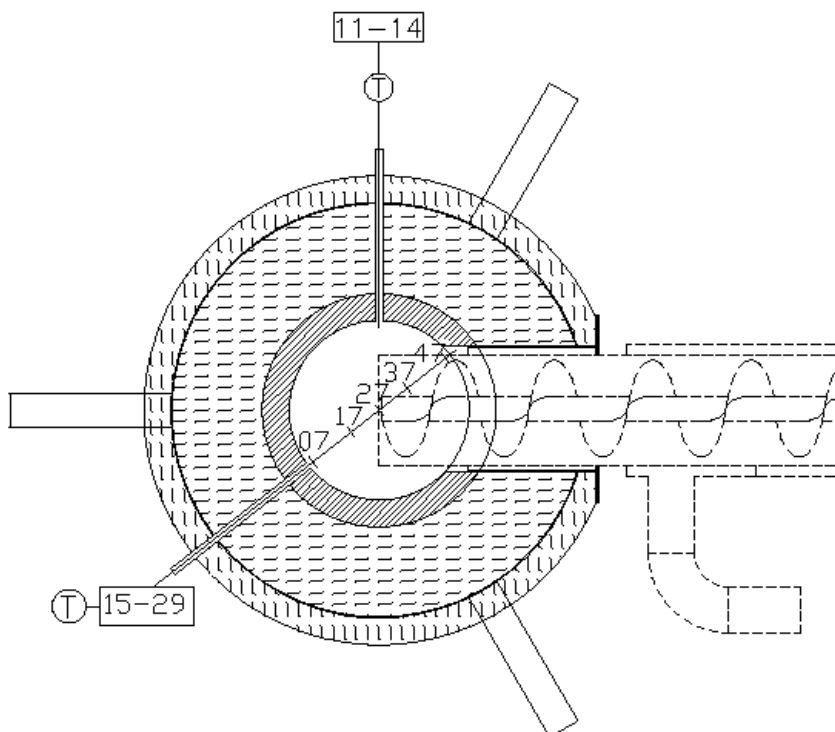
10.1 Temperaturer i koksbedden

For at få grundigt kendskab til forholdene i koksbedden, herunder temperaturerne, blev forgasningsreaktoren forsynet med målesonder. Databehandlingen af temperaturerne i koksbedden er foretaget af Benny Gøbel, som en del af Ph.d. studiet ”modellering af koksbed”.

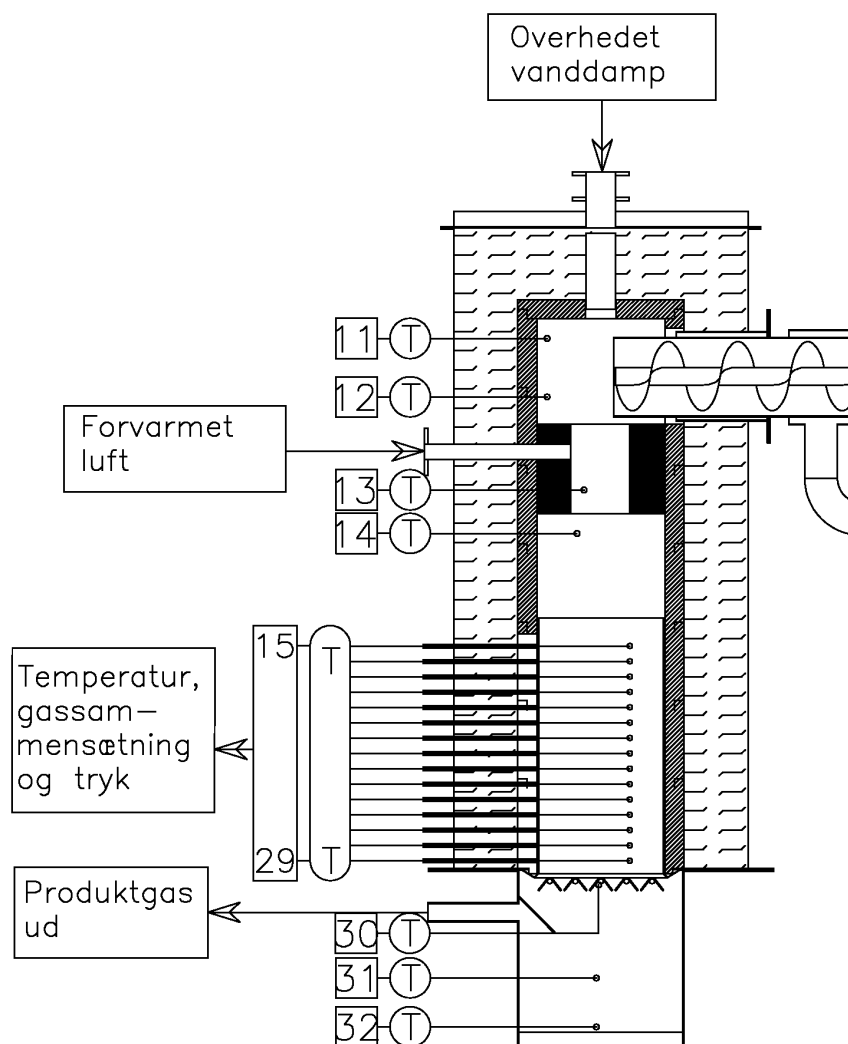
10.1.1 Beskrivelse af forsøgsopstillingen

Forgasningsreaktoren er modificeret, således at der nu er lavet 15 nye udtagssteder. Tilsvarende er der fremstillet 15 tilhørende målesonder, der skydes ind gennem bedden og derved gør det muligt at foretage målinger gennem hele beddens tværsnit, samtidig med, at der tages målinger i et lodret snit. Målesonderne er udformet, så det er muligt at måle temperatur, tryk og gassammensætning samtidig og samme sted.

Under forsøget blev der foretaget målinger på fem positioner hen over beddens tværsnit. Målingerne blev taget på positionerne 7, 17, 27, 37 og 47, hvor tallene angiver afstanden i cm fra reaktorvæggen, hvor sonderne indføres, som vist på figur 10.1. Målesonderne er placeret over hinanden som vist på figur 10.2 med en indbyrdes vertikal afstand på ca. 6 cm. Således er T29 placeret 6 cm over risten, T28 er placeret 12 cm over risten indtil T15, der er monteret i en højde af 90 cm over risten.



Figur 10. 1 Målepositioner i et tværsnit af reaktoren



Figur 10. 2 Forgassningsreaktor med målesonder efter ombygning

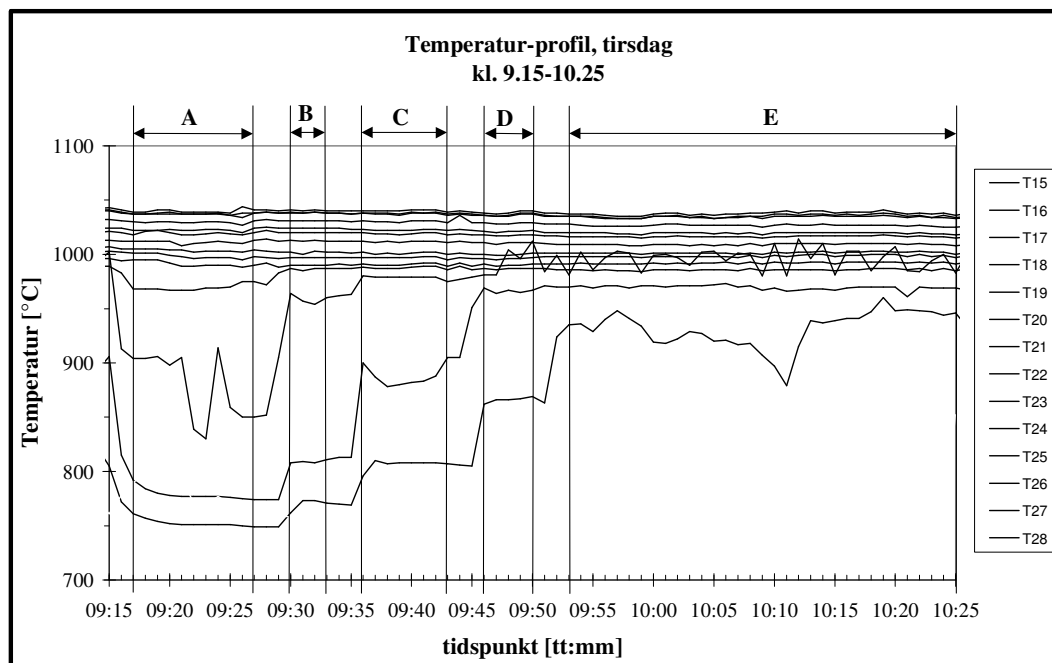
10.1.2 Beskrivelse af måleserier

Der blev under forsøget foretaget en serie målinger under forskellige driftsbetingelser. I dette kapitel vil der blive præsenteret fire måleserier, en fra hver af de tre dage, hvor der blev gennemført målinger, samt en ekstra måleserie fra den sidste nat. I de første to måleserier køres anlægget i en driftstilstand, hvor tilførslen af flis svarede til ca. 100 kW indfyret effekt. Tilførslen af forvarmet luft og damp var indstillet således, at koksbedden enten vedligeholdtes eller byggedes op. Bemærk dog, at der er stor forskel i luft og damptilsætningen i de to måleserier. I de to sidste måleserier tilføres der kun flis svarende til kvart last, og der slukkes samtidigt for tilsætning af den overhedeede damp. For hver måleserie er der målt temperaturer i lodret snit af forgassningsreaktoren, og på basis af disse data bestemmes højden af koksbedden og temperaturerne ned gennem denne.

10.1.3 Tirsdag den 8. september 1998, kl 9.15 - 10.25

Drifttilstand	flis	fugt i flis	luft	damp
tør biomasse : vandtilsætning = 1:1 (se figur 3.6)	25 kg/h	27,5 %	30 kg/h	11 kg/h

Der blev gennemført en måling af temperaturene ned gennem reaktoren i positionerne 7, 17, 27, 37 og 47.



Figur 10.3 Temperaturer målt i forgasningsreaktoren, tirsdag den 8. september 1998

Position af målesonder under måleserien (jvf. figur 10.1):

	position	tidsrum
A	47 cm	09:17 - 09:27
B	37 cm	09:30 - 09:33
C	27 cm	09:36 - 09:43
D	17 cm	09:46 - 09:50
E	7 cm	09:53 - 10:25

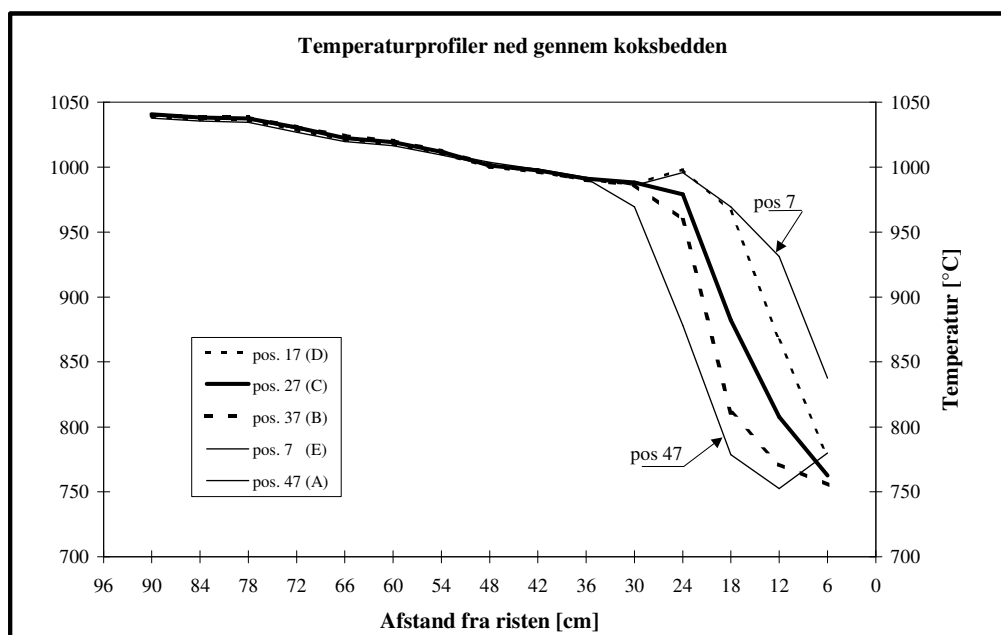
På figur 10.3 ses temperaturerne i forgasningsreaktoren. I toppen af reaktoren, efter den delvise afbrænding af pyrolyseprodukter, er temperaturen målt til at være ca. 1050 °C, faldende til ca. 1000 °C ved kokslagets begyndelse. (T15-T24).

Dernæst falder temperaturerne kraftigt ned gennem koksbedden som følge af de endoterme forgasningsreaktioner. Temperaturen 12 cm over risten (T28) måles til at være ca. 750 °C på position 47 cm (tæt ved reaktorvæggen).

Temperaturprofiler tirsdag d. 8. september 1998, kl. 9.15 – 10.25

På basis af temperaturmålingerne, vist på figur 10.3, kan der udledes temperaturprofiler ned gennem reaktoren for hvert af de fem målesteder (A - E). På figur 10.4 ses disse

temperaturprofiler. Bedhøjden kan bestemmes ud fra disse målinger som det sted, hvor temperaturen begynder at falde kraftigt. Dette kraftige temperaturfald skyldes, at der er en hurtig koksomsætning i toppen af bedden. Den hurtige koksomsætning sker som følge af den høje temperatur, store dampkoncentration og det lave brintniveau øverst i kokslandet. Det ses også af figur 10.3, at koksbedden i reaktoren er ganske lav, mindre end 36 cm på det højeste sted. Samtidig kan det ses på figur 10.4, at bedden ligger skævt i reaktoren, således at den på position 7 og 17 er ca. 24 cm høj bed, stigende til en højde på ca. 36 cm ved væggen på modsatte side (pos 47).

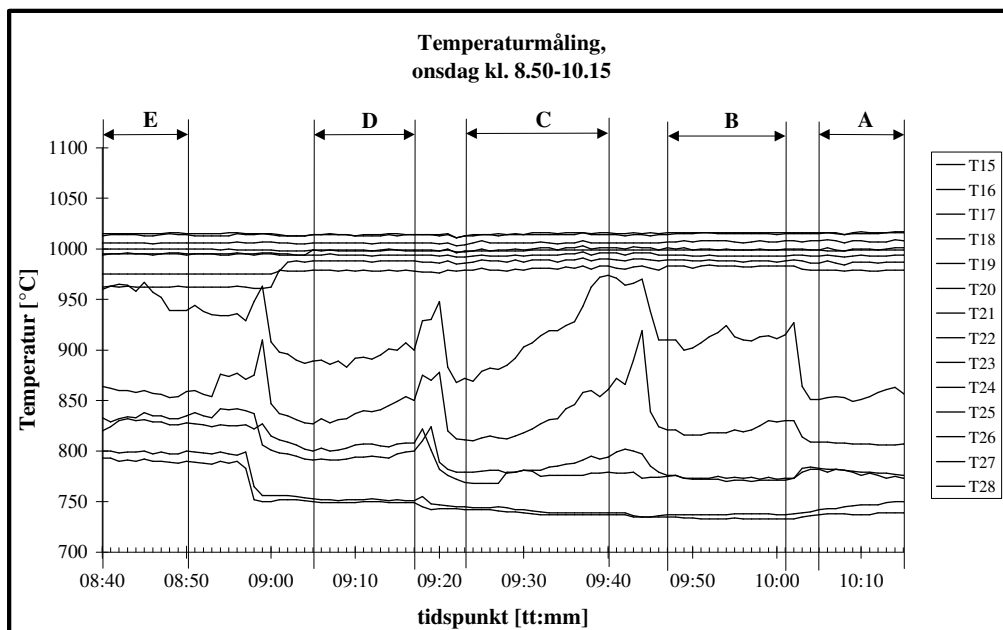


Figur 10.4 Temperaturprofiler ned gennem forgasningsreaktoren, tirsdag d. 8. september 1998. Målingen er optegnet som middeltemperaturen.

10.1.4 Onsdag den 9. september 1998, kl 8.50 - 10.15

Drifttilstand	flis	fugt i flis	luft	damp
tør biomasse : vandtilsætning = 1:0,8 (se figur 3.5)	25 kg/h	27,5 %	25 kg/h	7 kg/h

Der blev gennemført en måling af temperaturerne ned gennem reaktoren i positionerne 7, 17, 27, 37 og 47.



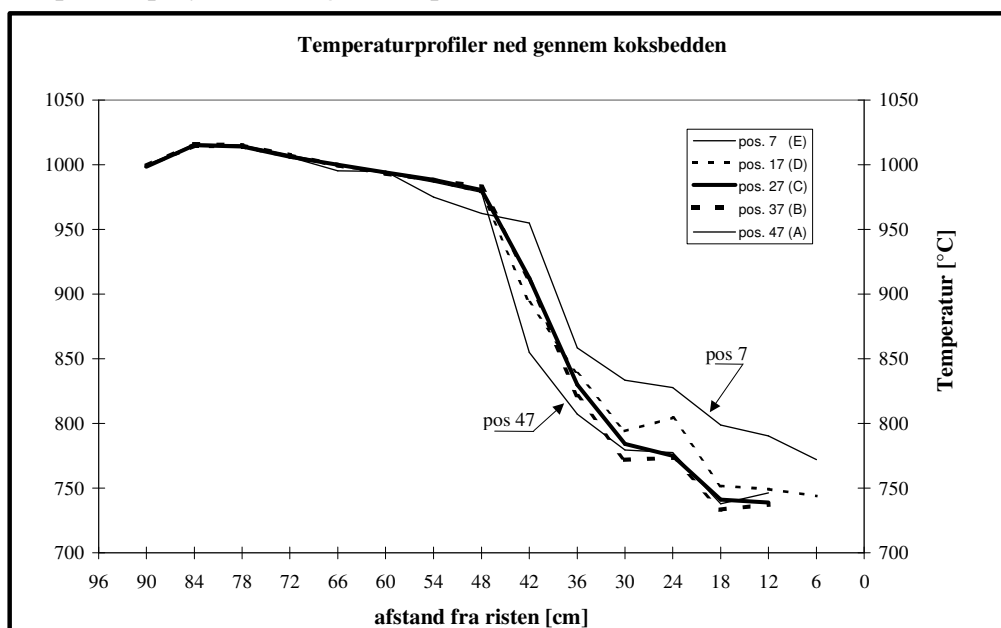
Figur 10.5 Temperaturer målt i forgasningsreaktoren, onsdag d. 9 .september 1998

Position af målesonder under måleserien (jvf. figur 10.1):

	position	tidsrum
E	7 cm	08:40 - 08:50
D	17 cm	09:05 - 09:17
C	27 cm	09:23 - 09:40
B	37 cm	09:47 - 10:01
A	47 cm	10:05 - 10:15

Figur 10.5 viser at temperaturen i toppen af bedden er ca. 980 °C (T22) og falder til ca. 740°C i bunden af reaktoren (T28). Dette er noget lavere end de 800 °C, som var den ønskede bundtemperatur forud for forsøget. Det ses også, at temperaturniveauet på position 07 (E) ligger 20-40 °C højere end på de øvrige målepositioner.

Temperaturprofiler onsdag d. 9. september 1998, kl 8.50 – 10.15



Figur 10.6 Temperaturprofiler ned gennem forgasningsreaktoren, onsdag d. 9. september 1998. Målingen er optegnet som middeltemperaturen.

Bedden har nu nået en højde på mellem 40 og 50 cm, men er stadig en anelse skæv (se figur 10.6).

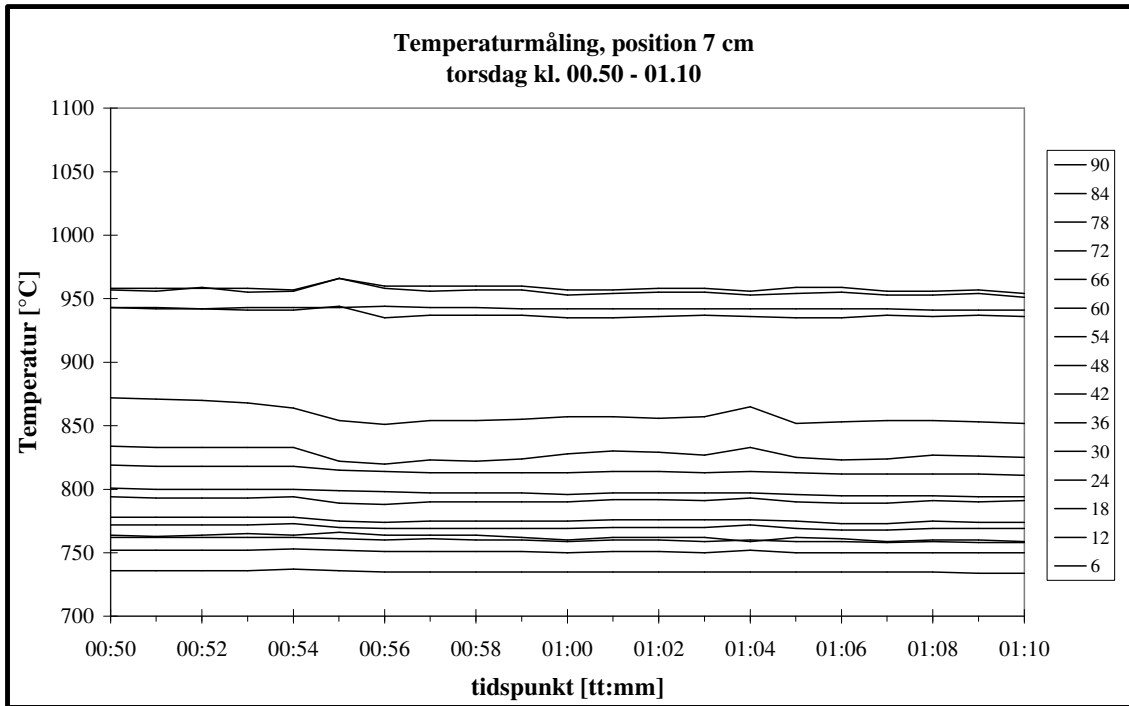
10.1.5 Torsdag den 10. september 1998, kl 00.50 - 01.10 og kl 06.30 - 07.30

Drifttilstand	flis	fugt i flis	luft	damp
¼ last; tør biomasse : vandtilsætning = 1:0,38 (se figur 3.5)	6,25 kg/h	27,5 %	9,3 kg/h	0 kg/h

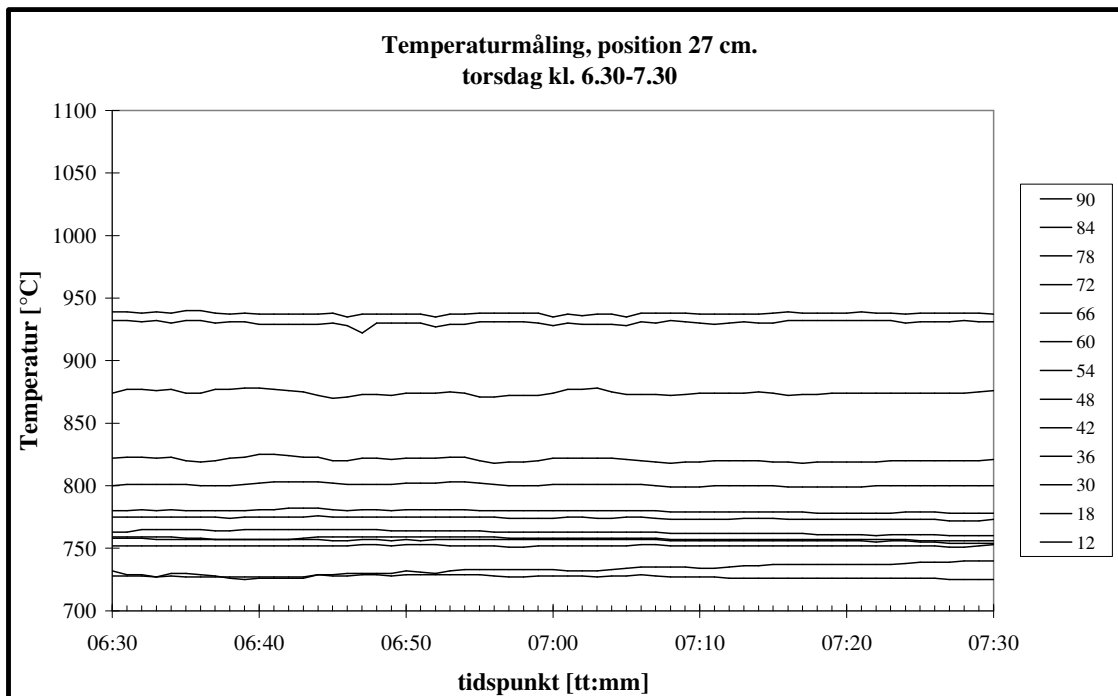
Der blev gennemført en måling af temperaturerne ned gennem reaktoren med ca. seks timers mellemrum på henholdsvis positionerne 7 og 27.

Position af målesonder under måleserierne (jvf. figur 10.7 og figur 10.8):

	position	tidsrum
Figur 10.7	7 cm	00:50 - 01:10
Figur 10.8	27 cm	06:30 - 07:30



Figur 10.7 Temperaturer målt i forgasningsreaktoren, torsdag d. 10. september 1998, kl. 00.50 - 01.10

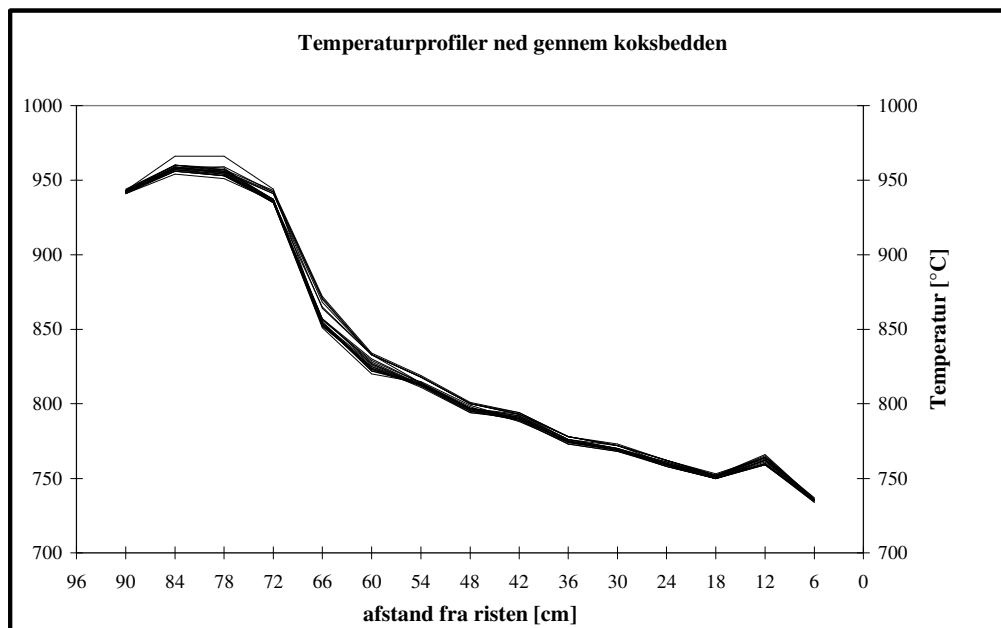


Figur 10.8 Temperaturer målt i forgasningsreaktoren, torsdag d. 10. september 1998, kl. 06.30 - 07.30

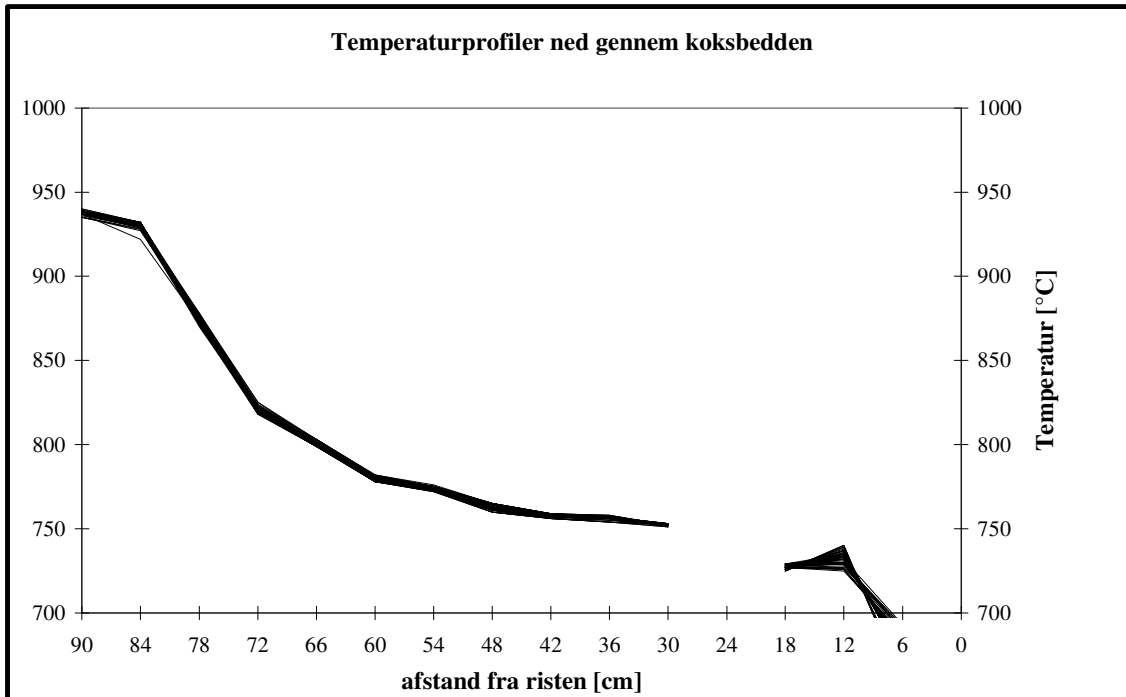
Figurerne 10.7 og 10.8 viser temperaturerne i forgasningsreaktoren i en atypisk drifttilstand. Flisindføddningen er sat ned til $\frac{1}{4}$ last, da flislageret er ved at være tømt. Samtidigt har det

været et ønske at undersøge, om det var muligt at køre anlægget uden ekstern damptilsætning (tør forgasning). Dette blev prøvet under disse to måleserier. Det ses af figurerne, at der er et lavt temperaturniveau i forgasningsreaktoren, og at dette samtidigt falder i tidsrummet mellem de to måleserier. Temperaturen i toppen af kokslaget ligger nu på ca. 930 - 940 °C, mens bundtemperaturen (T29) falder fra ca. 740 °C til under 700 °C.

Temperaturprofiler torsdag d. 10. september 1998, kl. 00.50 - 01.10 og kl. 06.30 - 07.30



Figur 10.9 Temperaturprofiler ned gennem forgasningsreaktoren i de forskellige positioner, torsdag d. 10. september 1998, kl. 00.50 - 01.10



Figur 10.10 Temperaturprofiler ned gennem forgasningsreaktoren i de forskellige positioner, torsdag d. 10. september 1998, kl. 06.30 - 07.30.

På figurerne 10.9 og 10.10 ses en betydeligt højere koksbed end den, der har været tidligere i forsøget. Bedhøjderne kan nu bestemmes til henholdsvis ca. 72 cm og ca. 84 cm. Årsagen, til at bedden er vokset mellem de to måleserier, skyldes det lave temperaturniveau i koksbedden. Et lavt temperaturniveau sænker koksens reaktivitet, der er stærkt temperaturafhængig. Med en lavere omsætningshastighed vil koksbedden vokse mod en ny og større højde.

Samtidig ses, at bedden ikke længere er skæv, idet kurverne fra de forskellige positioner stort set er sammenfaldende.

Konklusion på målinger af temperaturer i koksbedden

På baggrund af temperaturprofilerne i figurerne 10.9 og 10.10 kan der også gives et bud på, hvor i koksbedden, den største koksomsætning sker.

Da langt den største del af temperaturfaldet ned gennem reaktoren skyldes de endoterme reaktioner under omdannelsen af koks til gas, og da reaktionsentalpien stort set er konstant ved de forhold, der hersker, kan dette temperaturfald antages at være proportionalt med omsætningsgraden af koksen.

På denne baggrund kan det ses af figurerne, at 50 % af koksomsætningen sker i de øverste 8-10 cm og 80 % af omsætningen sker i de øverste 20-30 cm af koksbedden.

Disse målinger bekræfter tilsvarende resultater, der tidligere er fundet ved modellering af forholdene i en koksbed.

10.2 Temperaturmålinger med infrarød måleteknik og med sugepyrometer

Temperaturmålinger med infrarøde måleteknik blev foretaget d. 8. september 1998 i tidsrummet 11:38 –15:21 på 100 kW tottrinsforgasseren. Målingerne ligger i forlængelse af målinger foretaget d. 18. marts 1998 se [Bentzen, et. al., 1998]. Anlægget er siden er ombygget, hvilket kan give ændrede temperatur- og opblandingsforhold.

Der blev lavet to måleserier under to forskellige drifttilstande af forgasningsanlægget.

Den første måleserie blev foretaget mellem kl. 11:38-12:42, hvor forgasningsreaktoren kørte med almindelige forgasningsbetingelser (biomasse:vanddampforhold 1:1).

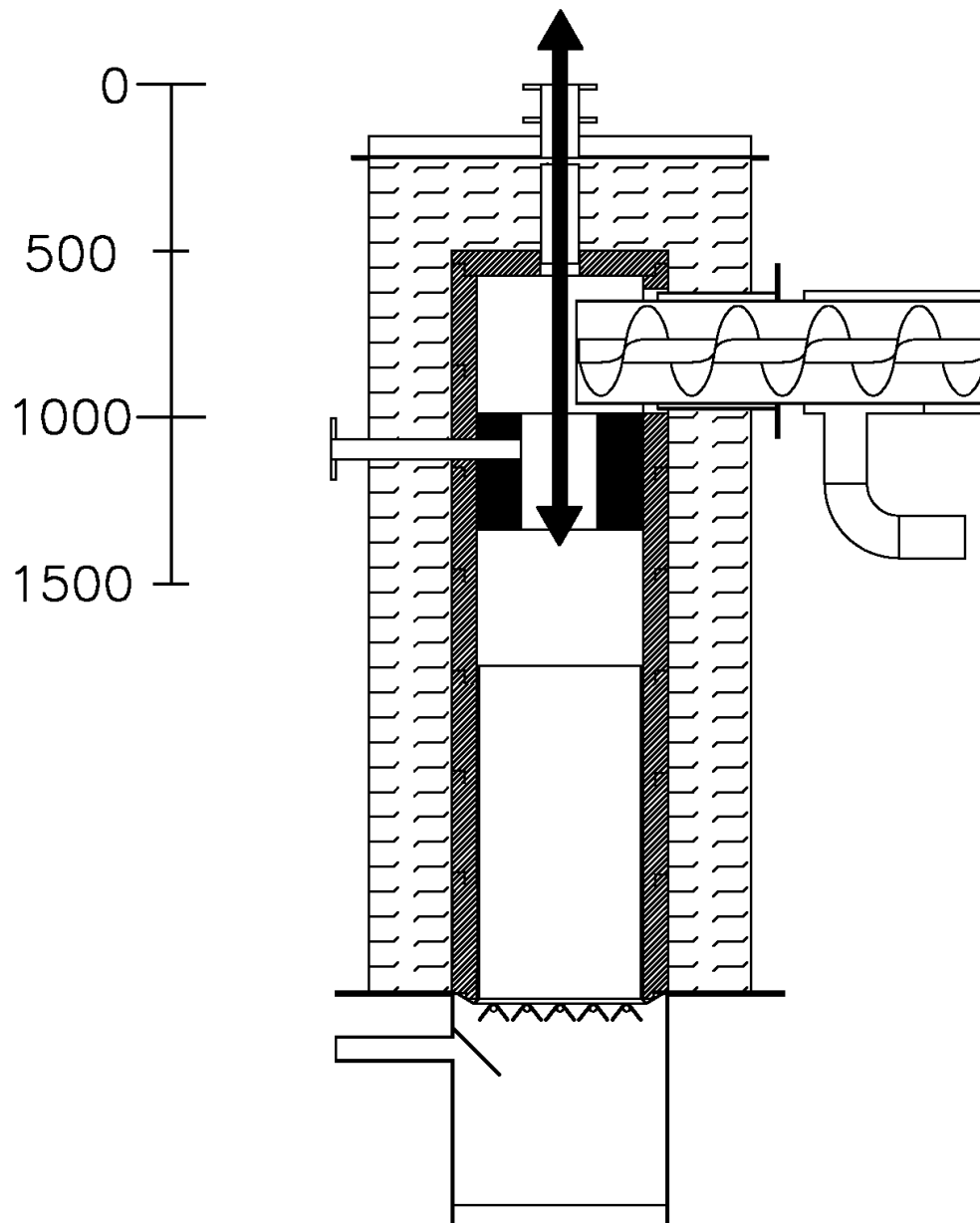
Den anden måleserie blev foretaget mellem kl. 15:16-15:54, hvor forgasningsreaktoren kørte under forgasningsbetingelser med reduceret vanddamptilsætning (biomasse:vanddampforhold 2:1).

Lufttilsætningen under de to målinger bliver holdt konstant. Da lufttilsætningen under måleserien var større end i resten af forsøget (se figur 3.6), var temperaturniveauet i reaktoren højere end i de efterfølgende dage (Se figur 3.11).

Til at måle temperaturerne med infrarød måleteknik, benyttes en vandkølet sonde. Sonden er udviklet til målinger på større anlæg, og under målingen kunne det konstateres, at sonden kølede reaktoren så meget, at målingerne bliver påvirket. Derfor blev de infrarøde temperaturmålinger suppleret med en måleserie med et ukølet udsugningspyrometer den 9. september 1998 kl. 15.15-15.25. Driften var dog ikke ens d. 8. og 9. september, idet luft- og vanddamptilsætningen var henholdsvis 30 og 11 kg/time d. 8. september og 25 og 7 kg/time d. 9. september.

Inspektionsåbningen i den øvre del af forgasseren blev benyttet. De opgivne afstande/målepositioner er i det følgende angivet ud fra afstanden mellem inspektionsåbningen og målepunktet. (Se figur 10.11) En ca. 240 cm lang IR-måleprobe (ø43) blev benyttet i forsøgene.

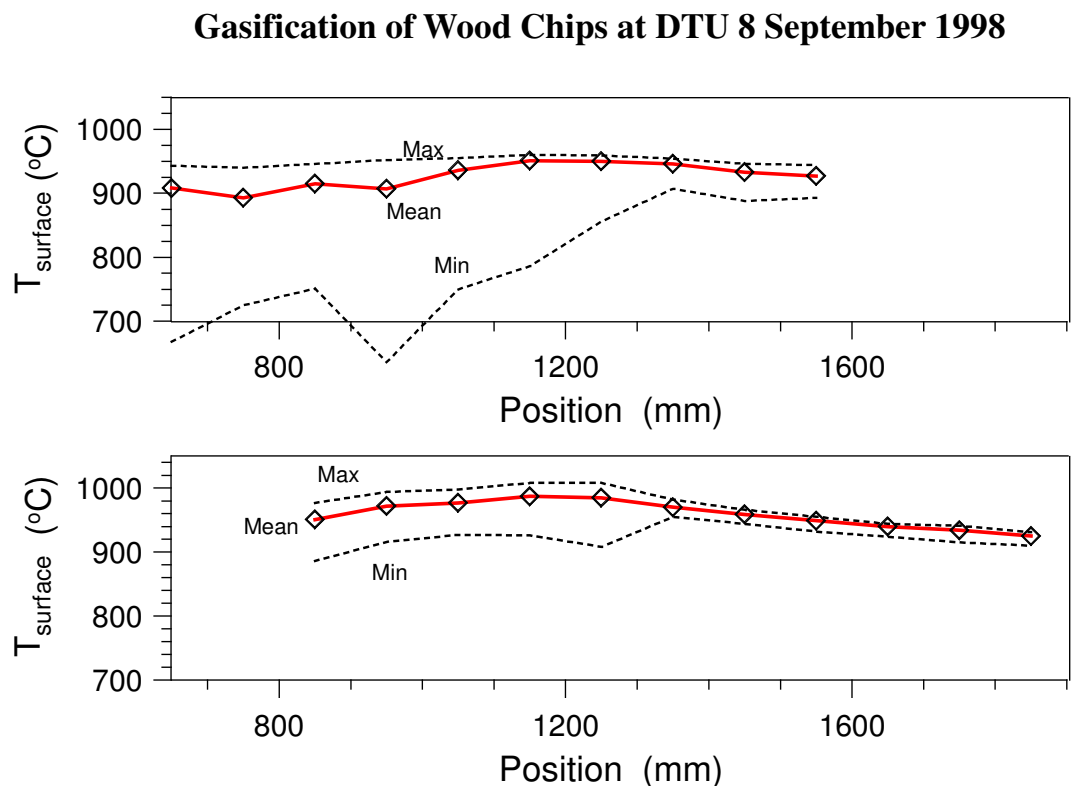
Probe til måling med infrarød måleteknik



Figur 10.11 Snittegning af 100 kW forgasseren, med angivelse af åbning som blev benyttet til temperaturmåling. Probens position angives ved den indbyggede millimeter skala med øverste flange som 0-punkt.

10.2.1 Overfladetemperatur af koksbedden

Overfladetemperaturer af koksbedden i forsøgene (893 - 987 °C) lå generelt på samme niveau som i målinger foretaget d. 18. marts under uge 12 1998 forsøget (900-980 °C). På figur 10.12 ses overfladetemperaturen målt som funktion af probens position i de to målinger.



Figur 10.12 Overfladetemperaturen af koksbedden under de to måleserier d. 8. september 1998. Målingerne på den øverste figur er taget mellem kl. 11:38- 12:42 og målingerne på den nederste figur er taget mellem kl. 15:16 –15:54. Punkterne præsenterer gennemsnitsværdien målt over måleperioden (5 minutter i første måleperiode og 2½ minut i anden måleperiode). Min og Max kurverne repræsenterer hhv. minimum og maximumsværdierne. Der samples hvert sekund.

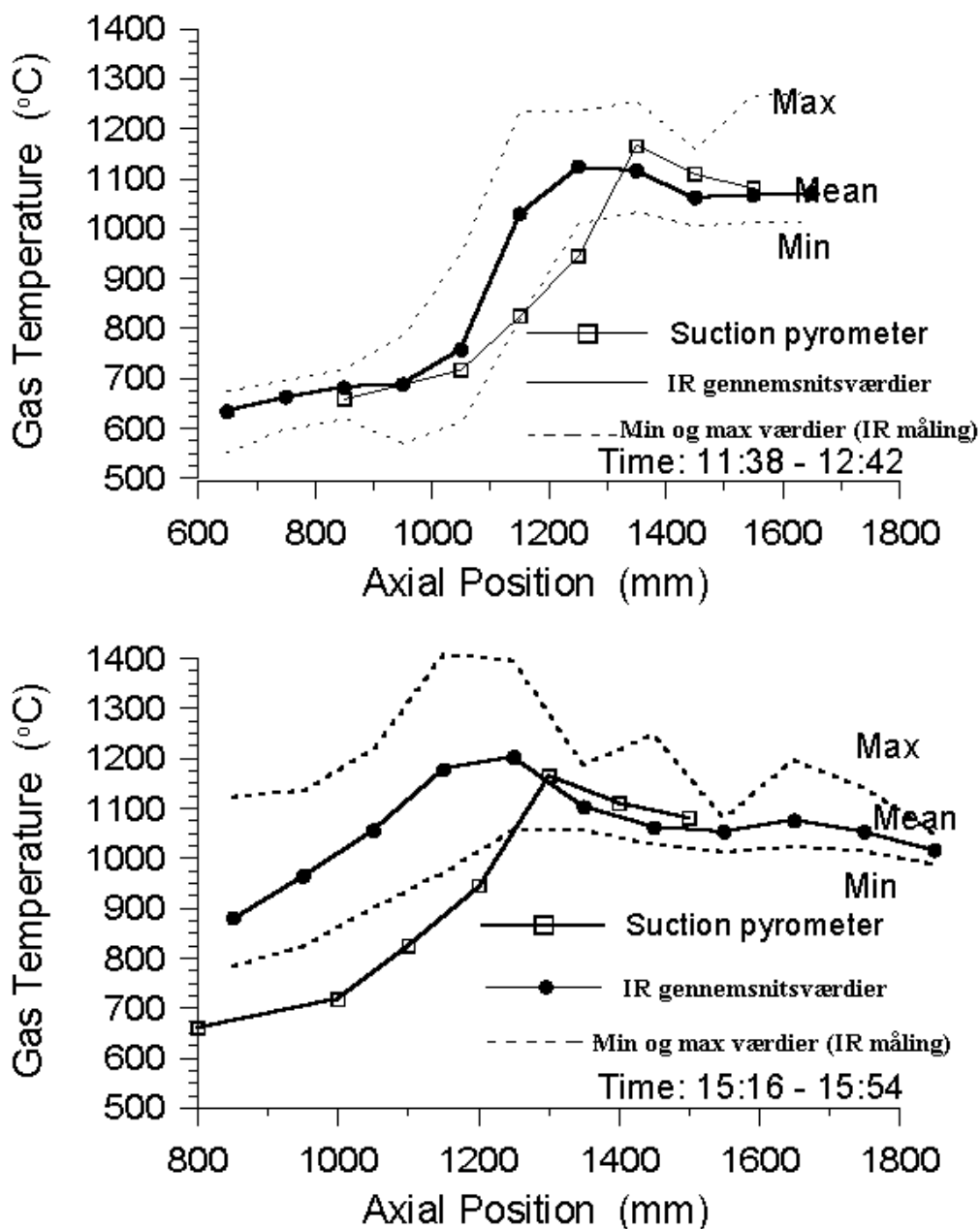
I de første probepositioner over lufttilsætning (ca. 700-1200 mm) forekommer kortvarige temperaturdyk i målingerne (min-kurven), hvilket sandsynligvis skyldes, at måleproben ser “kolde flisstykker” forlade pyrolyserøret. Det ses, at efter flammezonen (ca. 1400-1800 mm) er målingen af koksbeddens overfladetemperatur meget stabil.

Den nedadgående tendens af overfladetemperaturen af bedden i den sidste del af målingen, dvs. ca. 60 °C kan formentlig tilskrives probens afkøling af reaktoren.

10.2.2 Gastemperaturer i forgasningsreaktoren

Et sammendrag af de målte gastemperaturer i reaktoren med Risø’s IR-probe og udsagningspyrometer er vist i figur 10.13.

Gasification of Wood Chips at DTU 8/9 Sept. 1998



Figur 10.13 Gastemperaturer i forgasningsreaktoren under de to måleserier med infrarød temperaturmåling d. 8. september. Den øverste måleserie er taget mellem kl. 11:38-12:42, og den nederste måleserie er taget mellem kl. 15:16-15:54. Punkterne præsenterer gennemsnitsværdien målt over måleperioden (5 minutter i første måleperiode og 2½ minut i anden måleperiode). Min og Max kurverne repræsenterer hhv. minimum og maximumsværdierne. Der samples hvert sekund. På figurerne er yderligere indtegnet den temperaturmåling der blev lavet med ukølet sugepyrometer d. 9. september 1998 mellem kl. 15.15-15.25.

Kapitel 11 Status for tottrinsprocessen

Formålet med dette kapitel er at give et overblik over udviklingen af tottrinsforgasseren, samt at beskrive den aktuelle status for forgasning af biomasse ved hjælp af tottrinsprocessen. Der vil blive fokuseret på såvel selve processen som på teknologien.

11.1 Baggrund for udvikling af tottrinsprocessen

På Institut for Energiteknik, ET (tidligere Laboratoriet for Energiteknik), er der siden midt i firserne arbejdet med termisk konvertering af biomasse, specielt halm, til en gas, der er velegnet som brændstof i motorer.

Teknologier til termisk forgasning har været anvendt gennem mange år, specielt kendes anvendelse til automobildrift under 2. Verdenskrig. Et af de store problemer ved traditionel forgasningsteknologi fra dengang er den dannede tjære i gassen. Dette må renses ud, før gassen er anvendelig f.eks. i en motor, og det er derfor en potentiel miljøbelastning.

Blandt andet på grund af den dannede tjære må det slutes, at datidens teknologi ikke kan leve op til nutidens krav om miljøforhold, men også med hensyn til effektivitet og automatiseringsgrad må traditionel forgasningsteknologi vurderes at være utidsvarende.

På grund af interessen for at finde CO₂ neutrale energikilder, blev forgasning af biomasse atter interessant.

Der blev gjort en række tiltag i ind- og udland for at forbedre traditionelle forgasningsteknologier, men resultaterne er endnu ikke særligt overbevisende. Herudover blev der igangsat enkelte projekter, hvor det blev forsøgt at udvikle helt nye processer.

Et af disse projekter startedes på DTU, ET, og resulterede i tottrinsprocessen, der direkte sigter på at opfylde nutidens krav.

11.2 Beskrivelse af tottrinsprocessen

Biomasse kan omsættes til gas ved hjælp af tottrinsprocessen, der har sit navn, fordi pyrolyse og koksfor gasning er adskilt (se figur 11.1).

Først indføres biomassen, hvorefter den opvarmes under pyrolysen. Herved spaltes biomassen til koks, der består af kulstof og aske samt flygtige bestanddele, der består af gasser og tjærestoffer.

Pyrolysen kræver varme, der tilføres udefra. Den dannede koks føres til forgasningen, hvor kulstoffet reagerer kemisk med vanddamp og danner H₂, CO og CO₂. Disse kemiske processer er endoterme, dvs. de kræver energi. Denne energi tilvejebringes ved en delvis afbrænding af de flygtige pyrolyseprodukter. Ved den delvise afbrænding opnås samtidig en væsentlig reduktion af den under pyrolysen dannede tjæremængde. Yderligere reduktion finder sted ved gassens passage gennem koksbedden.

Den producerede gas køles og renses. Herved udkondenseres overskydende vanddamp fra processen.

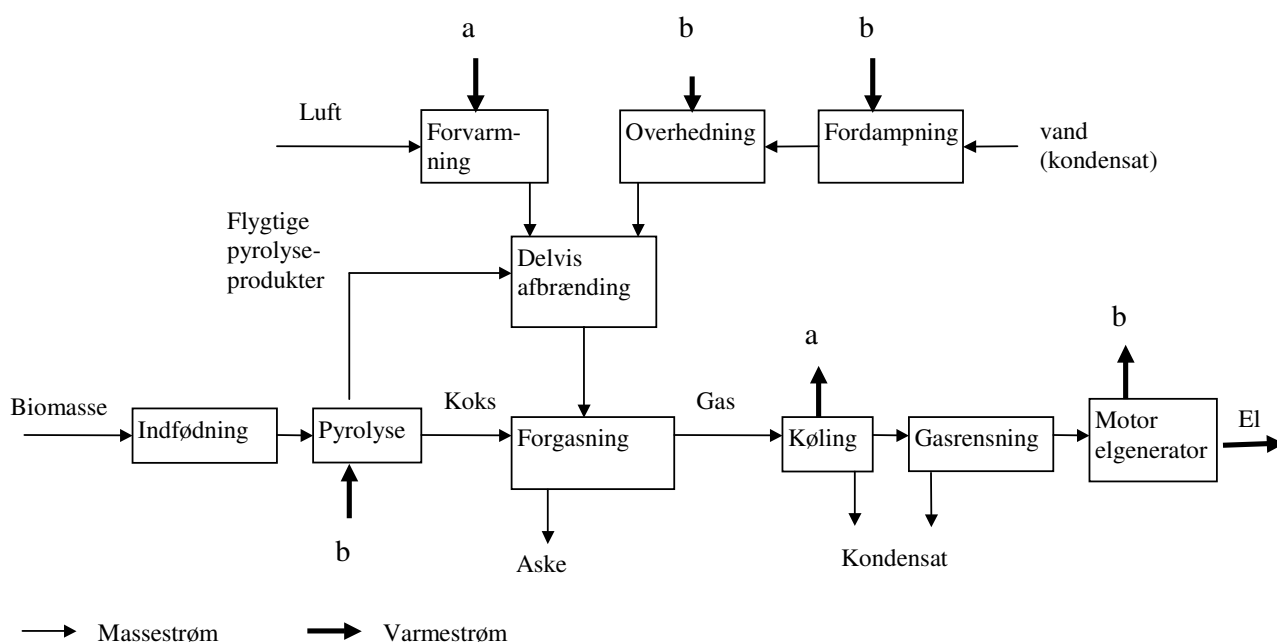
Når vandindholdet i det anvendte brændsel er lavere end ca. 20-25 % er processen netto-vandforbrugende, og her kan alt kondensatet føres tilbage til processen som forgasningsmiddel.

Efter rensningen anvendes gassen i en forbrændingsmotor, der driver en elektrisk generator.

Udstødningsvarmen fra motoren anvendes som varmekilde til pyrolysen, fordampning og overhedning af procesdamp. Den varme produktgas leverer varme til luftforvarmningen.

Resultatet er således en proces, der med en høj energivirkningsgrad producerer en gas med et ultralavt tjæreindhold, og en relativ høj specifik brændværdi.

Hvis kondensatet anvendes som forgasningsmiddel til processen eller er rent, afgiver processen ingen miljøfarlige stoffer.



Figur 11.1. Diagram over tottrinsprocessen.

11.3 Afprøvning af processen

Der er udført en række forsøg med forskellige anlæg, der forgasser halm og anden biomasse ved hjælp af tottrinsprocessen.

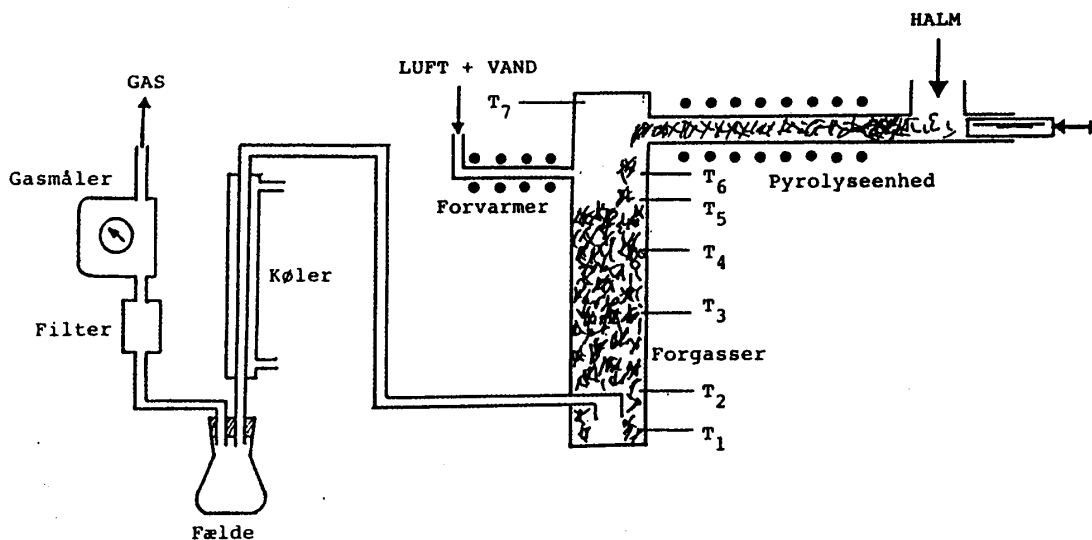
De anvendte forsøgsanlæg har ikke alle inkluderet samtlige tottrinsprocessens delprocesser.

11.3.1 5-kW anlægget. (1988-1989)

Første forsøgsanlæg var en laboratorieenhed, der indbefattede følgende: Stempelindføder til halm, pyrolyseenhed, delvis afbrænding af de flygtige pyrolyseprodukter, koksfor gasning og gaskøling.

Anlægget anvendte halm og havde en indfyret effekt på ca. 5 kW.

Pyrolyse, luftforvarmning, fordampning og overhedning blev foretaget elektrisk. Anlægget blev styret og overvåget manuelt. 5-kW anlægget havde totalt ca. 50 drifttimer (se figur 11.2).



Figur 11.2. Skitse af 5 kW anlægget.

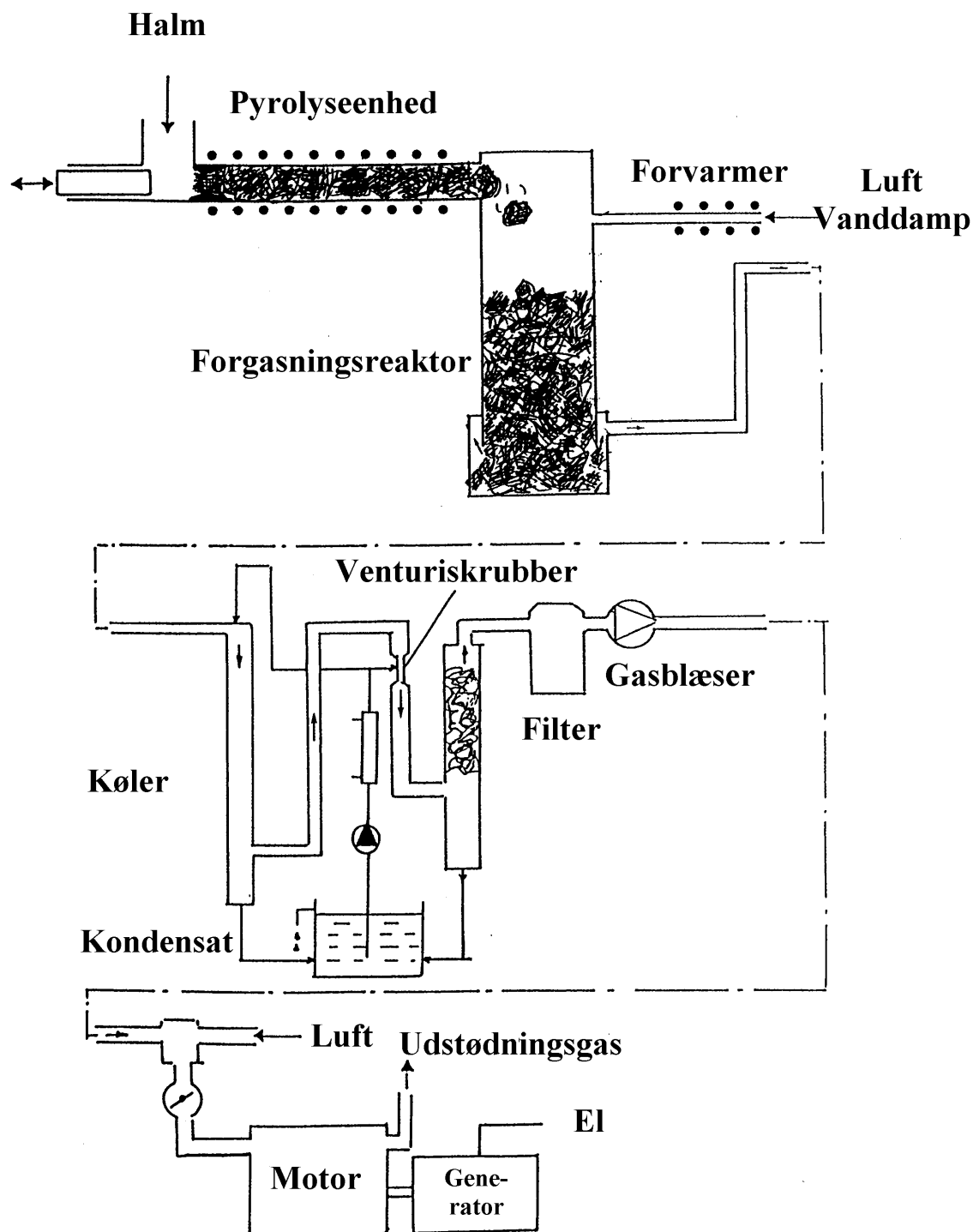
Resultaterne fra forsøgene med 5-kW anlægget var primært at demonstrere processen. Herudover vist, at tjæreindholdet i den producerede gas var ultralavt sammenlignet med andre forgasningsanlæg. Endvidere blev det vist, at energivirkningsgraden var høj. [Henriksen et. al., 1991]

11.3.2 50-kW anlægget. (1989-1992)

På baggrund af de gode resultater fra forsøgene med 5-kW anlægget blev der bygget et pilotanlæg, der var 10 gange større og altså havde en indfyret effekt på ca. 50 kW. Dette anlæg blev placeret i en ny forsøgshal på DTU.

Anlægget bestod af: Stempelindføder til halm, pyrolyseenhed, delvis afbrænding af flygtige bestanddele, koksforgasning, gaskøling, venturiscrubbersystem, motor.

Motorens udstødningsgas blev ikke integreret i processen, og følgende processer var fortsat elopvarmede: Pyrolyseenheden, luftforvarmeren, fordamper og overheder. Anlægget blev styret og overvåget manuelt (se figur 11.3).



Figur 11.3. Skitse af 50-kW anlægget.

Resultaterne med 50-kW anlægget var lige så gode som dem fra forsøgene med 5-kW anlægget. Der var ultralavt tjæreindhold i gassen, energivirkningsgraden var høj (omkring 90%). Herudover viste det sig at reaktoren var let at styre og regulere. Dette tilskrives primært, at alle de varmeproducerende processer foregår i gasfasen ved den delvise

afbrænding, hvilket betyder, at den maksimale temperatur er let at måle og også let at regulere ved hjælp af lufttilsætningen. [Henriksen U. og Christensen O., 1994].

Endvidere viste det sig, at der ikke opstod brodannelse og kanaldannelse i koksreaktoren, hvilket ofte er et problem med andre forgassertyper. Dette tilskrives, at alle kemiske reaktioner i koksreaktoren er varmekrævende og dermed stabile.

Motoren gik for det meste godt på den producerede gas, men der blev observeret visse problemer vedrørende selvtænding af gasblandingen i motorens indsugningsmanifold (back-firing).

50-kW anlægget havde i alt ca. 250 drifttimer.

For at kunne løse problemerne med motoren blev en egentlig motorprøvestand opbygget i laboratoriet. På denne prøvestand kunne en forsøgsmotor køre på blandingsgas, blandet i samme forhold som forgasningsgas. Resultaterne fra forsøg med denne opstilling viste, at det var muligt at undgå backfiring, således at motoren gik godt. En egentlig forståelse og deraf følgende løsning af problemet skete ikke på dette tidspunkt.

11.3.3 400-kW anlægget (1992-1996)

På baggrund af de lovende resultater fra forsøgene med 50 kW anlægget blev der indledt samarbejde med Maskinfabrikken REKA a/s. Med finansiering af Energistyrelsens UVE-midler startede herefter et projekt, der havde som formål at opskalere totrinsforgasseren til et anlæg med en indfyret effekt på ca. 400 kW beregnet til forgasning af træflis.

Anlægget bestod af følgende hovedkomponenter: Flisindfoder, udstødningsgasopvarmet pyrolyseenhed, produktgasopvarmet luftforvarmer, udmuret kammer til delvis afbrænding, udmuret kammer til koksforgasning, bevægelig rist, askeudtag, udstødningsgasopvarmet fordampner og overheder, motor/generatoranlæg, automatisk styring og overvågning.

Anlægget manglede således kun et procestrin i at kunne demonstrere hele totrinsprocessen, nemlig tilbageføring af kondensat til forgasseren eller, at det producerede kondensat var rent.

Under forsøgene opstod der jævnt hen en række problemer, bl.a. af teknologisk karakter. Der var f.eks. problemer med software og hardware til styringssystemet. Der var problemer med tæthed af forskellige ventiler og andre komponenter, samt konstruktionsmæssige fejl i pyrolyseenheden, dampoverhederen og koksforfasseren, o.s.v.

På trods af disse fejl, blev der kørt ca. 400 timer med anlægget, heraf 100 timer med motordrift.

Resultaterne viste som ved de tidligere totrinsforgasningsforsøg lavt tjæreindhold i den producerede gas, god energivirkningsgrad samt at systemet var let at styre og regulere. Herudover vist, at motoren gik godt uden problemer, motorvirkningsgraden var som forventet, udstødningsgassen leverede varme til pyrolysen, fordampning og overhedning på udmærket vis, og den producerede rågas kunne uden problemer varmeveksles i luftforvarmeren. Der blev ikke konstateret problemer vedrørende korrosion.

Forsøgene med anlægget blev stoppet bl.a. på grund af de nævnte konstruktionsfejl på et tidspunkt, hvor der stod en teknologisk udviklingsindsats tilbage.

11.3.4 100-kW anlægget (1995-?)

Der er bygget et tottrinsforgasningsanlæg på DTU, ET med en indfyret effekt på 100 kW. Formålet med dette anlæg var oprindeligt at understøtte udviklingsarbejdet med 400 kW-anlægget således, at problemer kunne underkastes nærmere undersøgelse på DTU med problemløsning for øje.

Anlægget er derfor bygget flexibelt, således at det i størst muligt omfang er muligt at variere parametrene uafhængigt af hinanden.

Anlægget blev i vid udstrækning anvendt til videreudvikling af tottrinsforgasseren specielt efter, at udviklingsarbejdet med 400- kW projektet stoppede.

Anlægget består af følgende komponenter: Gasopvarmet pyrolyseenhed, udmuret kammer til delvis afbrænding, udmuret kammer til koksforgasning, bevægelig rist, askeakkumulerings-beholder uden mulighed for kontinuert askeudtag, gaskøler og venturiscrubberbaseret vaskesystem.

Pyrolyseenheden er forberedt til opvarmning ved hjælp af udstødningsgas fra en tilknyttet motor, men opvarmes ved hjælp af en propangasbrænder. Luftforvarmer, fordamper og overheder opvarmes elektrisk.

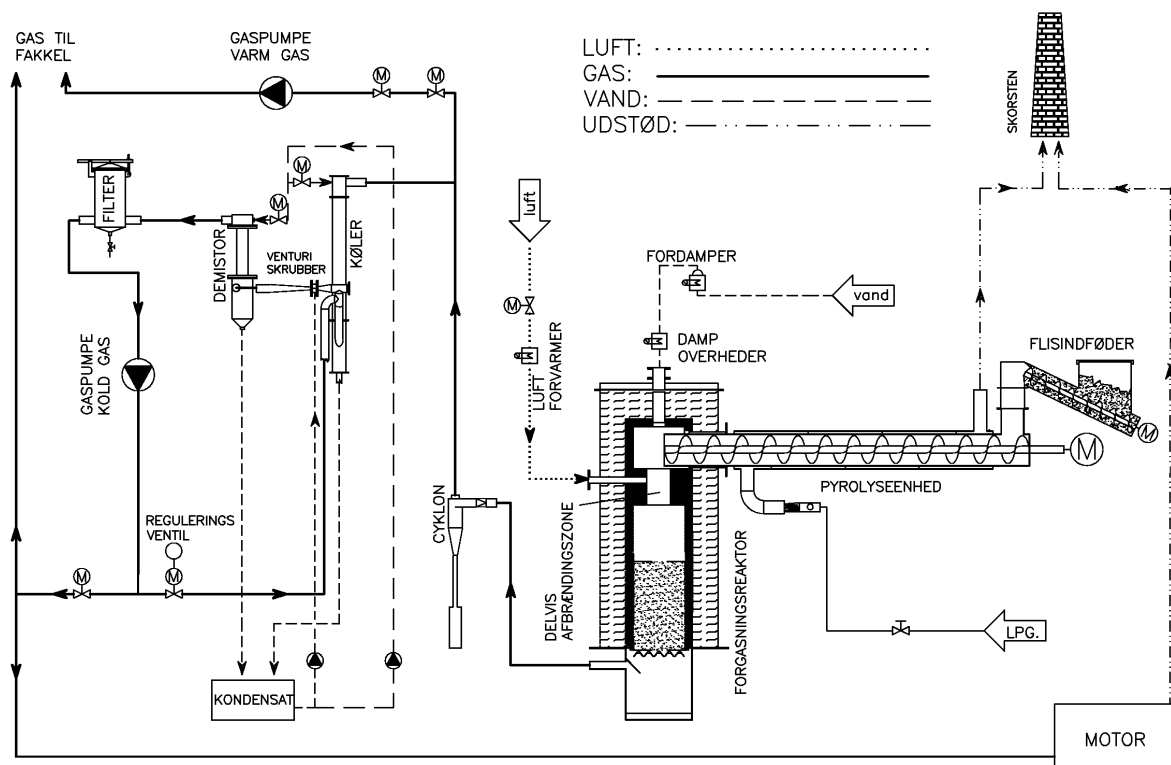
Anlægget har flere indfødningsystemer og er i det hele taget forberedt til at forgasse forskellige typer biomasse (se figur 11.4).

Der er kørt ca. 300 timer med 100-kW anlægget, og der er kørt på såvel træflis som på SGF-briketter. SGF-briketter er presset af savsmuld, og forsøgene med disse briketter er et led i en international undersøgelse af forskellige forgasseres egnethed til dette brændsel.

Resultaterne fra forsøgene med 100 kW forgasseren er gode. Forsøgene med træflis har vist samme gode resultater som de tidligere forsøg med tottrinsforgasning. Der blev kørt to forsøg med SGF-briketter. Det første var et orienterende forsøg på 12 timer.

Det andet varede 50 timer, og i denne periode observeredes ingen problemer. Resultaterne var overordenligt positive både, hvad angår lavt tjæreindhold og høj energivirkningsgrad, og den internationale undersøgelse viste, at sammenlignet med de øvrige undersøgte forgassere var tottrinsforgasseren bedst på alle undersøgte punkter.

Der er efterfølgende foretaget forbedringer primært på to punkter. Ud fra undersøgelser om tjærereduktion ved partiel oxidation (se afsnit 11.5) er der foretaget en omkonstruktion af luftfordelingssystemet ved den delvise afbrænding af flygtige pyrolyseprodukter. Herudover har det vist sig, at revnedannelse i koksforgasningsreaktoren har bevirket, at en lille mængde tjæreholdig pyrolysegas er strømmet gennem revnerne uden om koksbedden og ind i den rene gas. Dette er undgået ved en ny reaktorkonstruktion, der har vis sig velegnet til koksforgasningsreaktorer ved de temperaturniveauer, der anvendes i denne forgasningsproces. Der er således opnået en yderligere reduktion af tjæreindholdet i gassen, og dermed er kondensatet tilsvarende renere.



Figur 11.4. Skitse af 100-kW anlægget.

Kondensatet indeholder nu så lave koncentrationer af skadelige stoffer (salte, PAH o.l.) og har en så lav hæmmende effekt på mikroorganismer i rensningsanlæg, at det kan udledes som almindeligt industrispildevand til kloak. At kondensatet er rent indebærer, at kondensatet kan anvendes som forgasningsmiddel, og ved lave vandindhold i brændslet (under ca. 20-25 % fugtighed) kan afledning til kloak undgås, hvis dette ønskes.

Der er afprøvet en række materialer og komponenter, der er bedre egnet til deres anvendelse end dem, der er anvendt i forbindelse med 400 kW-forgasningsanlægget i Blære. Endvidere er der udviklet et nyt styringssystem.

Herudover er der opnået væsentlige forbedringer med hensyn til drift af gasmotorer på forgasningsgas, idet problemet med back-firing er forstået og løst. Herefter kunne motoren operere optimalt, og det viste sig, at sammenlignet med naturgas er tottrinsforgasningsgas et godt motorbrændstof. Ved fuld last er ydelse og virkningsgrad 80-90 % af, hvad der opnås på naturgas. Under delast er disse størrelser bedre end ved naturgas. Yderligere er emissionerne fra motoren væsentligt lavere på tottrinsforgasningsgas end på naturgas.

Der er foretaget en undersøgelse af dimensionerne af tottrinsforgasseres komponenter i forhold til andre forgasningsteknologier og det fremstår, at tottrinsforgasseres totale reaktorvolumen (dvs. pyrolysereaktor + koksfor gasningsreaktor + reaktor til delvis afbrænding) har samme størrelse som reaktorerne for andre forgassere (traditionelle medstrømsforgassere, modstrømsforgassere, open core forgassere, cirkulerende fluidbed forgassere, boblende fluidbed forgassere). Størrelsen er 1-5 m³ pr. indfyret MW. Tottrinsforgasseren har et totalt reaktorvolumen på 2-3 m³ pr. indfyret MW.

Det kan således slutes, at alle delprocesser samt sammenkoblingen af disse nu er eftervist, og det slutes, at tottrinsforgasningsprocessen hermed er færdigudviklet til træbaserede brændsler. Til andre brændsler f.eks. halm kræves stadig en udviklingsindsats.

11.4 Konklusion for status for tottrinsforgasning

- Alle delprocesserne i tottrinsprocessen er eftervist eksperimentelt. Forgasningsprocessen er nu forbedret i en sådan grad, at kondensatet er rent nok til at blive anvendt som forgasningsmiddel. Alternativt hertil kan kondensat afledes direkte til kloak, idet det kan udledes som industrispildevand.
- Tottrinsprocessen producerer en gas med ultralavt tjæreindhold. Dette er vist ved forsøg med anlæg i størrelsen fra 5 til 400 kW indfyret.
- Ved alle forsøgene er det vist, at processen er let at styre og let at lastregulere.
- Processen medfører, at der ikke foregår brodannelse og kanaldannelse i koksreaktoren.
- Gasmotorer går godt på den producerede gas. Høj virkningsgrad og ydelse opnås samtidig med, at emissionerne er relativt lave.
- Anvendelse af varmen fra udstødningsgassen til pyrolyse, fordampning og overhedning af procesdamp er demonstreret og resulterer i en høj energieffektivitet.
- Det er muligt at varmeveksle den varme rågas med luft uden problemer, heller ikke af tilstopningsmæssig eller korrosionsmæssig karakter.
- Der er gennemført teknologiske løsninger på alle delprocesser. Der er fundet funktionsduelige løsninger på alle væsentlige komponenter, og der tilbagestår ikke væsentlige teknologiske problemer, når det drejer sig om forgasning af træflis.
- Reaktorvolumenet relativt til effekten er for tottrinsforgasseren af samme størrelse som for andre forgassere.
- Det videre arbejde vil være en opskalering og i denne forbindelse teknisk-demonstration, økonomisk-demonstration og produktmodning af tottrinsforgasningsteknologien.
- Tottrinsforgasningsprocessen til forgasning af træbaserede brændsler betragtes hermed som færdigudviklet. Til forgasning af andre brændsler f.eks. halm tilbagestår stadig en udviklingsindsats.

11.5 Proces-understøttende aktiviteter

Med det sigte bl.a. at optimere tottrinsprocessen er der parallelt med de forskellige tottrinsforgasningsprojekter iværksat en række forskningsprojekter, der detaljeret har undersøgt og undersøger enkelte delprocesser. Formålet med dette er at forbedre forståelsen af disse med optimering for øje.

- Der er således udført et projekt, der modellerer varmeovergangsforholdene i pyrolyseenheden.
- Fænomenerne i den delvise afbrænding af flygtige pyrolyseprodukter undersøges bl.a. i samarbejde med RISØ. Dette arbejde viser potentialet vedrørende reduktion af tjæremængden ved delvis afbrænding.
- Der er udført et projekt, hvor der er opstillet en matematisk dynamisk model af hele totrinsprocessen eksemplificeret ved 400-kW anlægget. Dette arbejde har givet et værdifuldt værktøj til bl.a. optimering af SRO-anlæg til totrinsforgassere.
- Der er gennemført et projekt, hvor varmetransmission i koks fra halm og træflis undersøges.
- Der er gennemført et projekt, hvor forhold vedrørende tryktab i en koksbed er undersøgt.
- Der er gennemført projekter, hvor forskellige metoder til tørring af træflis er undersøgt.
- Der er gennemført et projekt, hvor der undersøges en alternativ pyrolyseteknik virkende ved recirkulering af pyrolysegasserne.
- Der gennemføres et projekt, der undersøger forskellige metoder til fjernelse af partikler i gassen.
- Der gennemføres et projekt, hvor motoren undersøges med hensyn til optimering af ydelse og virkningsgrad samt minimering af emission (NO_x , CO , CH_x og PAH).
- Der gennemføres et projekt, der modellerer totrinsprocessen med henblik på at optimere varmevekslersystemet og tilkobling til et fjernvarmenet.
- Der gennemføres et projekt, der fokuserer på koksomsætning i en koksforgasser. Disse undersøgelser indgår bl.a. i et modelleringsarbejde, der sigter på optimering af koksforgasseren.

Kapitel 12 Sammenfatning og samlet konklusion

Forsøget på 100 kW forgasseren på DTU i uge 37 1998 blev kørt efter en ombygning af reaktoren. Det oprindelige design og resultater opnået frem til ombygningen beskrives i [Bentzen. et. al, 1998]. Ombygningen bestod i at forbedre luftfordelingen i den delvise afbrændingszone og samtidigt reducere varmetabet herfra, samt at indsætte en foring af højtemperatur stål i koksforgasseren for at sikre, at al gassen tvinges gennem koksbedden.

Forsøget gav en række særdeles positive resultater og yderligere undersøgelser har bidraget med nyttig information om forgasning af flis i en tottrinsforgasser. En del af denne information kan benyttes ved forgasning i andre typer medstrømsforgassere. De vigtigste resultater og konklusioner sammenfattes herunder.

Tjærereduktion

Hovedformålet med forsøget var at måle, hvorvidt ombygningen af reaktoren ville resultere i den forventede øgede tjærereduktion. *Målinger af RISØ og DTU dokumenterer, at tjæreindholdet i gassen fra tottrinsforgasseren efter optimering af forgasningsreaktoren er ultralavt: 5-25 mg/Nm³.*

Tjærereduktion ved delvis afbrænding

Den største reduktion af tjære foregår ved delvis afbrænding af pyrolysegasserne, hvorved tjæremængden reduceres med 90-95%. Dette er en væsentlig forbedring i forhold til før ombygningen, idet tjæremængden reduceres til det halve. På en lille forsøgsopstilling er der opnået 98% tjærereduktion ved partiel oxidation, så der er fortsat et optimeringspotentiale på 100 kW forgasseren.

Tjærereduktion ved gassens passage gennem koksbedden

Ved gassens passage gennem koksbedden reduceres tjæremængden yderligere 98,7-99,8 %. Koksbedden har altså en væsentlig tjærereducerende effekt. Den forbedrede tjærereduktion over koksbedden er opnået ved at sikre, at al gas tvinges gennem koksbedden.

Den totale tjærereduktion er således: 99,87 - 99,99 %.

Energiforhold

Ved optimering af reaktoren er koldgaseffektiviteten steget fra ca. 86-90 % til 92-98 %, idet varmetabet fra forgasningsanlægget er reduceret fra ca. 11 til ca. 4 kW.

Undersøgelser af kondensat

Ved forgasning af biomasse til motordrift dannes kondensat ved køling af gassen. Tottrinsprocessen er oprindeligt udviklet til forgasning af halm der har et lavt vandindhold. Ved at benytte vanddamp som forgasningsmiddel kan det producerede kondensat benyttes som forgasningsmiddel. Herved producerer tottrinsprocessen ikke kondensat, som ved de fleste forgasningsprocesser vil indeholde miljøfremmede stoffer. Ved forgasning af træflis, som har et højere vandindhold end halm, bliver forgasningsprocessen vandproducerende. Alternativt skal flisen tørres til under ca. 20 % vandindhold, hvorved processen samlet set bliver vandforbrugende. Ved forgasning af træflis

har brændslet som udgangspunkt det vandindhold, der erfaringsmæssigt giver gode forgasningsegenskaber. For at undgå tørring af flis er det en attraktiv løsning at udlede det producerede kondensat til det offentlige kloaksystem.

Der er derfor lavet undersøgelser af kondensatet både med hensyn til mulighederne for recirkulation af kondensatet og med hensyn til mulighederne for udledning af kondensat til den offentlige kloak.

Kondensatundersøgelser med henblik på udledning

Der er lavet omfattende analyser af kondensatet fra tottrinsprocessen med henblik på udledning af kondensatet. Især er der fokuseret på hæmning af nitrifikationsprocessen i rensningsanlæg og indholdet af miljøfremmede stoffer som f.eks. PAH og phenol.

Indledende målinger af nitrifikationen på aktivt slam fra et rensningsanlæg, hvor kondensat fra forgasseren iblandes, viste, at kondensatet hæmmer den biologiske proces begrænset, således at yderligere undersøgelser skulle klargøre, hvorvidt kondensatet kan udledes til den offentlige kloak.

De yderligere undersøgelser viste dels, at hæmningen hovedsageligt skyldes ammoniak-indholdet i kondensatet, som evt. nemt kan destilleres af og dels, at bakteriekulturen tilvænnedes kondensatet, så den biologiske proces hurtigt reetableres.

Andre undersøgelser af kondensatet viser, at indholdet af PAH og andre miljøfremmede stoffer er meget lavt.

Det kan således konkluderes, at kondensatet fra tottrinsprocessen kan udledes til den offentlige kloak som industrispildevand.

Undersøgelser på mere beskidt kondensat fra forgasseren, før denne blev optimeret, viser, at beskidt kondensat kan renses væsentligt med aktivt kul produceret på tottrinsforgasseren. Hæmningen af nitrifikationsprocessen blev reduceret til et acceptabelt niveau og indholdet af miljøfremmede stoffer som phenol og PAH blev reduceret til meget lave niveauer. Ialt blev indholdet af organiske stoffer reduceret med en faktor 150.

Forud for undersøgelserne er kondensatet blevet filtreret for partikler. En undersøgelse af PAH indholdet på de frafilterede partikler viser, at PAH indholdet på partiklerne er ca. 10 gange større end i kondensatet.

Kondensatundersøgelser med henblik på recirkulering

Ved recirkulering af kondensat som indholder salte og mineraler kan man frygte, at der vil ske en opkoncentrering af uønskede stoffer. *Ud fra undersøgelser af indholdet af salte og mineraler i kondensatet og beregninger af koncentrationsniveauet over tid kan det konkluderes, at kondensatet kan recirkuleres som procesvand i mange år, inden kritiske niveauer af salte og mineraler opnås.*

Temperaturer i forgasningsreaktoren

Da langt den største del af temperaturfaldet ned gennem reaktoren skyldes de endoterme reaktioner under omdannelsen af koks til gas, kan temperaturfaldet i koksbedden antages at være proportionalt med omsætningsgraden af koksen. *På denne baggrund kan det ses af*

temperaturprofilen, at 50 % af omsætningen sker i de øverste 8-10 cm og 80 % af omsætningen sker i de øverste 20-30 cm af koksbedden. Disse målinger bekræfter tilsvarende resultater, der tidligere er fundet ved modellering af forholdene i en koksbed.

Overfladetemperaturen af koksbedden er målt ved infrarød måleteknik til mellem 893 – 987 °C, med et gennemsnit på omkring 950 °C. Dette svarer til tilsvarende målinger i marts 1998.

Temperaturerne i gasfasen over koksbedden er efter ombygningen blevet mere stabile og lidt lavere end tidligere. Gennemsnitstemperaturerne i den varmeste zone er omkring 1150 °C målt både med infrarød måleteknik og med sugepyrometer. Der måles dog temperaturspidser på 1300-1400 °C.

Gassammensætning

Gassammensætning i løbet af forsøget er vist i kapitel 4. Den gennemsnitlige gassammensætning den 9/9 kl 3.00-9.00 er:

H ₂	33,6
CO	16,9
CH ₄	1,9
CO ₂	16,7
N ₂	30,7
O ₂	0,2

Den øvre og nedre brændværdi beregnes til henholdsvis 7,2 MJ/Nm³ og 6,4 MJ/Nm³.

Partikelmålinger

Partiklerne fra 100 kW forgasseren er tidligere blevet karakteriseret som sod, der dannes under den delvise afbrænding af de flygtige pyrolyseprodukter. Eftersom den del af reaktoren, hvor den delvise afbrænding foregår, blev bygget om forud for forsøget, hvorved temperaturer, blandingsforhold, opholdstid mm. forventes at ændres, var det interessant at se, om størrelsesfordelingen af partiklerne og partikelmængden ændredes. For at vurdere forskellige gasrensningsteknologier blev der tilmed målt størrelsesfordeling og partikelmængde efter scrubberen og gasfilteret.

Partikelbelastning i rågassen

Målinger med kvartsuldfiltre og lavtryksimpaktor viste, at partikelbelastningen var henholdsvis 500-950 mg/Nm³ og 350-600 mg/Nm³ i den rå gas. Dette er 1-3 gange højere i forhold til før ombygningen. Ombygningen af luftdyserne og geometrien af zonen, hvor den delvise afbrænding foregår, har bevirket, at forholdene for soddannelse og nedbrydning er blevet ændret, hvorved partikelbelastningen er blevet større.

Partikelbelastning efter gasrensning

Målinger med kvartsuldfiltre viste, at partikelbelastningen efter gasfilteret i starten af forsøget, hvor filteret var nyt, var mellem 13 - 20 mg/Nm³. Efter 28 timers drift blev partikelbelastningen målt til at være 0,3 mg/Nm³. Partikelbelastningen blev derefter målt til 0,0 mg/Nm³ i en periode hvor vandtilsætningen til scrubberen var stoppet. Målinger med lavtryksimpaktor og SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer) bekræfter at partikelbelastningen er meget lav efter gasfilteret.

Størrelsesfordeling af partiklerne i rågassen

Størrelsesfordelingen blev målt med en lavtryksimpaktor og med en SMPS (Scanning Mobility Particle Sizer).

Målinger med lavtryksimpaktoren viser, at den massevægtede størrelsesfordeling af partiklerne ikke har ændret sig efter ombygningen: Partiklerne er hovedsageligt mellem 0,1 og 2 μm , med den største koncentration omkring 0,5 μm .

Målinger med SMPS i rågassen viser, at partikelstørrelsen baseret på partikeltælling er mellem 0,08 og 0,8 μm , med den største koncentration omkring 0,25 μm .

Størrelsesfordeling af partiklerne efter venturiscrubberen og gasfilteret

For at vurdere hvilke partikelstørrelser henholdsvis venturiscrubberen og gasfilteret fjerner fra rågassen, blev størrelsesfordelingen målt efter venturiscrubberen og gasfilteret.

Størrelsesfordelingen efter venturiscrubberen målt med lavtryksimpaktor er ikke forskellig fra størrelsesfordelingen i den rå gas, men totalkoncentrationen er væsentlig mindre.

Størrelsesfordelingen efter venturiscrubberen målt med SMPS er ikke konsistent, da to målinger viste en fordeling der ligger mellem 20-100 nm, mens én måling viser en fordeling, der ligger mellem 20-300 nm.

Størrelsesfordelingen efter gasfilteret har været vanskelig at måle, da partikelmængden er meget lille. SMPS målingen viser, at der på antalbasis næsten ingen partikler er, da de fleste fordelinger ikke hæver sig meget over "støjniveau".

Undersøgelser af koks- og sodpartikler

Koksen fra 100 kW forgasseren er tidligere blevet undersøgt med hensyn til egenskaber som aktivt kul. Disse egenskaber blev fastlagt som værende særdeles gode. En indikator for egenskaberne som aktivt kul er BET overfladearealet. Dette blev bestemt for koksen efter forsøget.

Partiklerne fra tottrinsprocessen består hovedsageligt af sod. Ved SEM analyse er det observeret, at soden sætter sig på kokspartiklerne i forgasseren. Det er derfor interessant at kende reaktiviteten af soden, så nedbrydningen af denne kan beregnes. Reaktiviteten af sod fra 100 kW forgasseren er derfor bestemt.

Overfladeareal af koks

Overfladearealet af koksen i forgasseren blev målt til ca. 650 m²/g hvilket indikerer at egenskaberne som aktivt kul er gode. Overfladearealet er dog noget lavere end tidligere målt, hvor middelværdien lå på 1150 m²/g.

Reaktivitet af sod

Sodens reaktivitet blev bestemt på en makro TGA reaktor, hvor en sodprøve blev placeret i en digle. Tilsvarende undersøgelser blev lavet på hel og knust koks. Det kan konkluderes, at sodpartikler udtaget fra gasfilteret har en reaktivitet under forgasning i vanddamp, der har samme størrelsesorden som koks. *Sod kan forgasses med samme hastighed som koks.*

Metoder til tjærebestemmelse

Til bestemmelse af tjære benyttes på forskellige institutter og universiteter forskellige tjæremålemetoder, hvori forskellige opløsningsmidler indgår. Ved ekstraktion er der foretaget en undersøgelse af forskellige opløsningsmidlers effekt til tjærebestemmelse på sodpartikler fra 100 kW forgasseren. Tjæremængden på sodpartikler er tillige søgt bestemt ved pyrolyse af de kvartsuldsfiltre, der blev benyttet til partikelmængdebestemmelse under forsøget.

En ny tjæremålemetode, der bestod i at opsamle materiale på et varmt filter (ca. 500 °C), køle gassen og opsamle materiale på et koldt filter (ca. 60 °C), blev afprøvet. Herved kan tjæremængden bestemmes som summen af materialet på det kølede stykke og på det kolde filter.

Tjærebestemmelse ved ekstraktion og pyrolyse

Tjærebestemmelse med pyrolyse og ekstraktioner med tre forskellige opløsningsmidler viste at ekstraktion med det meget brugte dichlormethan gav den mindste vægtbestemmelse. Dette resultat var gennemgående for de tre partikelprøver. De udførte ekstraktioner samt ekstraktioner af diesel-sod i litteraturen viste, at dichlormethan kun var i stand til at ekstrahere omkring 60% tjæremasse i forhold til de bedste af de afprøvede opløsningsmidler.

På den anden side var de mere effektive anisol-ekstraktioner forbundet med mere besvær i laboratoriet grundet anisols høje kogepunkt og derfor mere tidskrævende. *Resultatet af ekstraktionerne peger på at acetone er et godt - og mindre giftigt - opløsningsmiddel til tjærebestemmelse af partikelprøver.*

Pyrolyse af to forskellige partikelprøver resulterede i massetab der lå på henholdsvis 125% og 393% af det, der på tilsvarende prøver ekstraheredes med det mest effektive afprøvede opløsningsmiddel, anisol. På trods af at der ikke er tale om dobbeltmålinger og at partiklerne kom fra forskellige kilder, anses denne store forskel at være udtryk for en ukontrolleret målefejl. *Indtil dette er nærmere belyst, bør tjærebestemmelser ved den beskrevne pyrolyse-metode anskues med en vis skepsis.*

Status for tottrinsprocessen

Der er udført en række forsøg på anlæg i størrelsen 5 kW - 400 kW, der forgasser halm og anden biomasse ved hjælp af tottrinsprocessen.

Alle delprocesserne i tottrinsprocessen er eftervist eksperimentelt. Forgasningsprocessen er nu forbedret i en sådan grad, at kondensatet er rent nok til at blive anvendt som forgasningsmiddel. Alternativt hertil kan kondensatet afledes direkte til kloak, idet det overholder kravene til almindeligt industrispildevand.

Tottrinsprocessen producerer en gas med ultralavt tjæreindhold. Dette er vist ved forsøg med anlæg i størrelsen fra 5 til 400 kW indfyret.

Ved alle forsøgene er det vist, at processen er let at styre og let at lastregulere.

Processen medfører at der ikke foregår brodannelse og kanaldannelse i koksreaktoren.

Gasmotorer går godt på den producerede gas. Høj virkningsgrad og ydelse opnås samtidigt med, at emissionerne er relativt lave.

Anvendelse af varmen fra udstødningsgassen til pyrolyse, fordampning og overhedning af procesdamp er demonstreret og resulterer i en høj energieffektivitet.

Det er muligt at varmeveksle den varme rågas med luft uden problemer, heller ikke af tilstopningsmæssig eller korrosionsmæssig karakter.

Der er gennemført teknologiske løsninger på alle delprocesser. Der er fundet funktionsduelige løsninger på alle væsentlige komponenter, og der tilbagestår ikke væsentlige teknologiske problemer, når det drejer sig om forgasning af træflis.

Reaktorvolumenet relativt til effekten er for totrinsforgasseren af samme størrelse som for de fleste andre forgassere.

Det videre arbejde vil være en opskalering og i denne forbindelse teknisk-demonstration, økonomisk-demonstration og produktmodning af totrinsforgasningsteknologien.

Totrinsforgasningsprocessen til forgasning af træbaserede brændsler betragtes hermed som færdigudviklet. Til forgasning af andre brændsler f.eks. halm tilbagestår stadig en udviklingsindsats.

Referenceliste

- Bentzen, Jens Dall et al. 1998 "100 kW Totrinsforgasningsanlæg på DTU". Institut for Energiteknik, DTU. ET-ES 98-11.
- Brandt, Peder. 1994. "Statusnotat for delprojekt: Tjærekrakning i totrins-processen" Laboratoriet for Energiteknik, DTU. Arbejdsnotat 1 -94.
- Brandt, Peder. 1997. "Tjæremålinger ved 100 kW'er forsøg med SGF forår '97." Institut for Energiteknik, DTU. Arbejdsnotat 4 -97.
- Brandt, Peder. 1998. "Forsøg med 100 kW forgasser. Tjærenedbrydning og overfladeareal af koks." Institut for Energiteknik, DTU. Arbejdsnotat 2 -98.
- Brandt, Peder & Henriksen, Ulrik. 1998. "Tjærekrakning ved partiel oxidation af pyrolysegas fra halm. Delrapport 1. Forsøg ved 800 og 900 °C". Institut for Energiteknik, DTU.
- Clausen, Sønnik. 1996. "Infrarød temperaturmåling". Forskningscenter Risø. Risø-R-862(DA).
- Fock, Felicia & Thomsen, Kirstine 1999. "Modellering af totrinsforgasser - Modellering af forgasningsanlæg samt optimering af et varmevekslernetværk". Forprojekt, Institut for Energiteknik, DTU.
- Hansen, Claus Hindsgaul. 1998. "Physical and Chemical Characterization of Particles in Producer Gas." Technical University of Denmark. ET-EP 98-12.
- Henriksen et. al., 1991. "Pyrolyse og forgasning af halm, Delrapport 4, Eksperimentel og beregningsmæssig undersøgelse af forhold ved pyrolyse og forgasning af halm, RE 91-3", Laboratoriet for Energiteknik, Danmarks Tekniske Universitet,
- Henriksen U. og Christensen O., 1994. "50 kW-Forgassen", Laboratoriet for Energiteknik, Danmarks Tekniske Universitet,
- Lund Institute of Technology. 1999. "Opfølgingsprogram for decentrale kraftvarmeværker" Årsrapportering for 1998.
- Marsh Harry. 1989. "Introduction to carbon science", Butterworth & Co.
- Miljøstyrelsen. 1994. "Tilslutning af industrispildevand til kommunale spildevandsanlæg". Vejledning fra Miljøstyrelsen. Nr. 6. 1994.
- NORRIT. "Introduction to Activated Carbon". NORRIT.
- Ravn, Christina og Rousing, Marianne. 1998. "Dannelsen af sod i forgasningsprocesser, Eksamensprojekt", Institut for Kemiteknik.
- Scramm, Jesper 1999 "Telefonsamtale d. 10. marts".
- Williams, Ronald L. and Chock, David P. December 1979. "Characterization of Diesel Particulate Exposure." Proceedings of Health Effects of Diesel Engine Emissions page 1-30.

Bilag 1 Dataopsamling i 100 kW forgasser.

Oversigt over målte størrelser i dataopsamling

I dataopsamlingen på anlægget opsamles data omkring temperatur, tryk og flow hvert minut. Gassammensætningen blev målt med gasanalyser med separat dataopsamlingsprogram koblet på. De fem gasanalyserne måler O_2 , H_2 , CO , CO_2 og CH_4 . Dataopsamlingen til analyserne opsamler disse data hvert minut og beregner N_2 indholdet som rest. Herefter beregnes øvre og nedre brændværdi. Under forsøget i uge 37 1998 virkede brintmåleren ikke, men DTI målte med deres gasbænk. Se kapitel 4.

Temperaturer

Pyrolysereaktor.

- T 1-6 I pyrolyserøret øverst (T1 ved indføding, og T6 ved forgasser.)
- T 8 Ved udløb af røggaskanal
- T 9 Midt på røggaskanal
- T 10 Ved indløb til røggaskanal.

Forgasser.

- T 11-12 Øverst i forgasser over indsnævring.
- T 13-14 I indsnævringen under lufttilsætningen.
- T 15-29 Temperaturfølerne yderst i de bevægelige sonder. Der er 6 cm mellem sonderne.
- T 30 Temperaturen måles på risten. Føler placeret under mellemste risteelement.
- T 31-32 Temperatur i bunden af forgasser
- T 33-35 Temperaturen af de tre luftindblæsninger.
- T 36 Temperaturen af overheded vanddamp.
- T37 Temperatur ved cyklon.

Gasrensning.

- T 38 Kølevand til køler.
- T 39 Gas før køler
- T 40 Kølevand fra køler.
- T 41 Gas efter køler
- T 42 Gas før venturi.
- T 43 Gas efter venturi.
- T 44 Vand til skrubber.
- T 45 Gas efter gasfilter/ lige før kapselblæser.
- T 46 Gas efter kapselblæser.
- T 47 Gas efter flowmåler 2.

Tryk (mmVS)

P_v Differenstryk over venturiscrubber

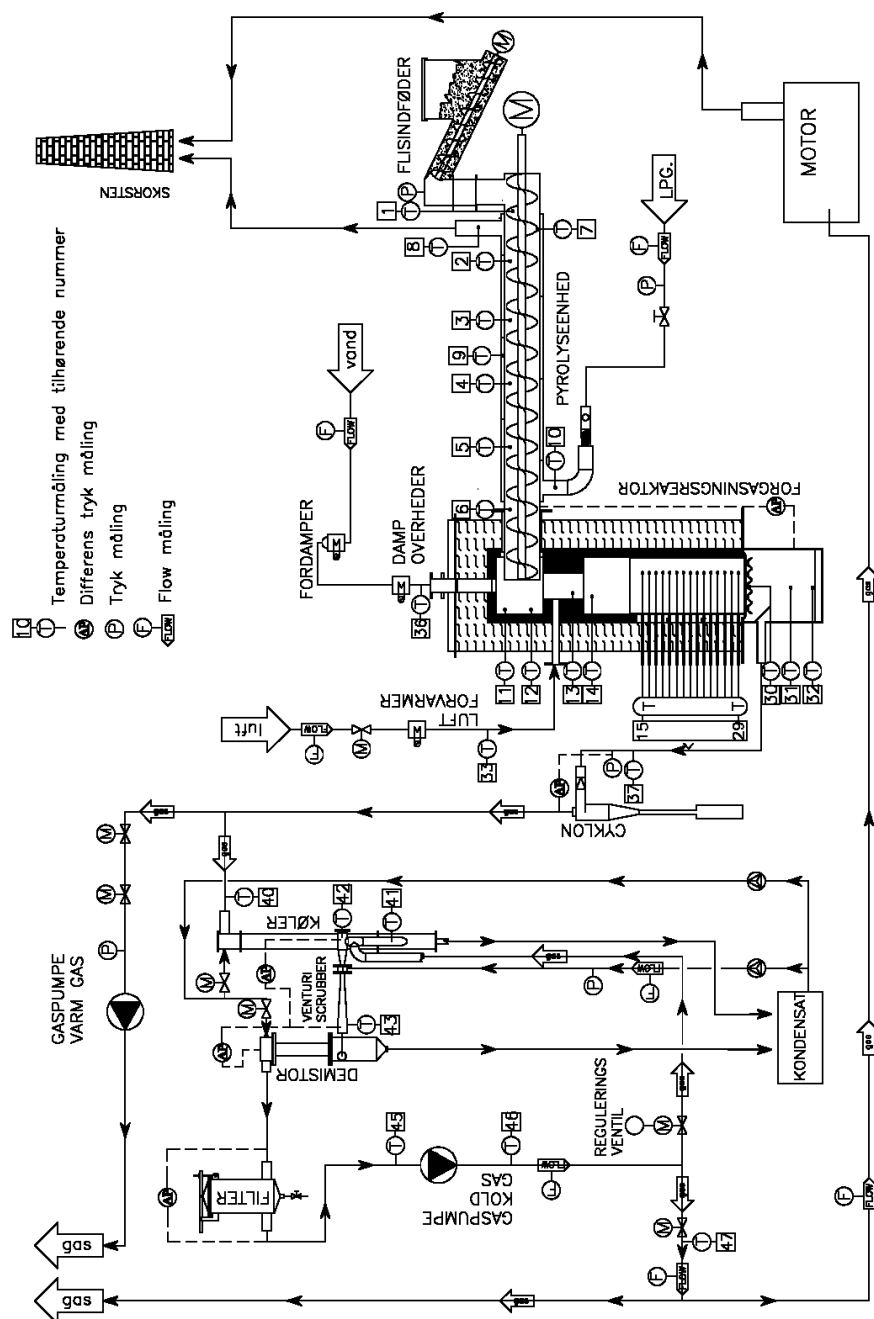
p_b Differenstryk over koksbed

p_i Trykket i indføderen.

Flow

f_v Flowet i venturiscrubberen.

f_u Gasproduktionen.

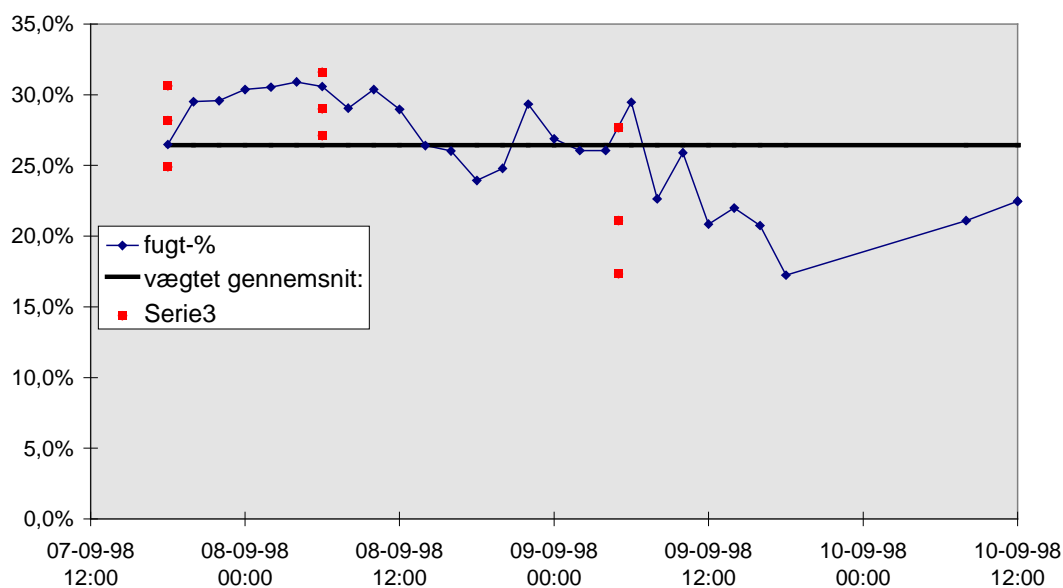


Bilag 2 Fugtprocent i flis

Forsøget skulle køres med tørt flis for at sikre fuld pyrolysering i pyrolyseenheden. Flisen, der blev købt hos Junkers industrier, havde en fugtprocent på 32 %. Derudover blev flisen tørret ved gennemblæsning.

Flisen lå i et ca. 1 meter tykt lag på en perforeret bund i en container. I flere dage blev der blæst luft gennem flisen. Dette resulterede i varierende fugtighed i flisen gennem forsøget.

Fugtighedsmålinger i flisen under forsøgskørsel i uge 37, 1998



Der blev jævntligt udtaget flisprøver til fugtighedsbestemmelse. Serie 3 er fugtmålinger tre forskellige steder i containeren: I midten og i de to ender. De øvrige målinger er taget ved en blanding af det øverste flis.

Bilag 3 Logbog for DTI's gasanalytatorer

8 september 1998 DTU 16:45-17:20

Spancheck LHV-rack: har kørt 3 h

	Nul-visning		Kal. gas	Visning
H2	0,1	15	15	
CO	0	15	14,9	
CO2	-0,05	10	9,7	
O2	0,25(på kal.gas)		20,95	21,25
FID CH4	0,05	5,1	5,18	

Analysatorerne blev kalibreret hvor der var fejlvisning.

Målt dødtid: Fra slange sættes på til O2 begynder at falde går 3 min 5 sek.

Til O2 er under 1% går 6 min.

Der måles på gas efter vasker.

d. 9/9-98 måles på Peder Brandts exit tjæremåling:

10:08-10:53 måles på gas fra over kokslag.

10:54-11:52 måles ud forgasser

11:53 måles igen på gas efter vasker

12:29-14:26 måler Benny Gøbel forskellige steder på forgasser

14:29-14:44 måler vi på exit Elfinn Larsens acetoneabsorption
(der var ca. 3% O2 efter vaskeflasker; men ikke øget CH4-konc.)

14:46-15:07 måles igen på gas efter vasker

15:08-15:44 laver jeg flowmåling på gasrack(140 l/h v. 24C)

15:45-15:54 forsøges målt på pyrolysegas; men det bliver varmt, og der er 10% O2

16:00-54 måles igen på gas efter vasker

16:55-16:58 måles direkte på samplepose fra Jens uden konditionering

16:59-18:55 måles igen på gas efter vasker

Der måles på Peter Brandts exit tjæremåling:

18:56-19:01 måles på gas fra over kokslag.

19:02 Forgasser går i nedlukning

20:00 igen på gas efter vasker(forgasser er stadig nede)

10 september 1998 DTU 8:50-9:28

Spancheck LHV-rack:

	Nul-visning		Kal. gas	Visning
H2	-0,1	15	14,9	
CO	0	15	14,9	
CO2	0	10	9,65	
O2	-0,2(på kal.gas)		20,95	20,5
FID CH4	0,05	5,1	5,16	

Der blev ikke kalibreret.

9:29-10:16 Benny Gøbel måler

Der måles på Peder Brandts exit tjæremåling:

10:17-10:47 måles på gas fra over kokslag.

10:48-11:30 måles ud forgasser

11:31 13:32 måles igen på gas efter vasker

13:33-13:37 måles direkte på samplepose fra Peder uden konditionering

13:40 sat range på FID ned til 1%

13:43:13:49 måles direkte på samplepose fra Troels uden konditionering

14:00 sat range på FID ned til 0,1%

14:04-14:06 måles direkte på samplepose fra Troels uden konditionering

14:08 sat range på FID tilbage på 10% samt kalibreret FID

Bilag 4 Atom- og energibalance

Atombalance, 9. septembser 1998

Klokken 3.00 - 9.00

IND

IND Kulstof

H/C	1,46
O/C	0,64
Molmasse	23,71 kg/kmol C
Indfyret tørt brændsel (kg/t):	18,23 Kg/t

IND Kulstof, brint, ilt og kvælstof

Indfyret molstrøm (kmol C/t): **0,769 kmol C/t**

<i>Vand</i>	
Damp + fugt i brændsel:	13,57 kg/t
Molmasse vand	18,02 kg/kmol
Indfyret molstrøm damp (kmol/t)	<u>0,753 kmol/t</u>

<i>Brændsel</i>	
Mol H fra brændsel:	1,122 kmol/t
Mol O fra brændsel:	0,492 kmol/t

<i>Luft</i>	
Højde på flowmåler	24 %
Indfyret luft	24,89 Kg/t
molmasse luft	28,97 kg/kmol
Indfyret molstrøm luft (kmol/t)	0,859 kmol/t

UD

Gassammensætning snit 3-9 d
9/9 98

H ₂	33,6	2,02
CO	16,9	28,01
CH ₄	1,9	16,04
CO ₂	16,7	44,01
N ₂	30,7	28,02
O ₂	0,2	32

Kondensat	8,886 kg/t
	0,493 kmol/t

<i>Gas</i>	
flow	46,95 Nm ³ /t
Ideal gas:	0,045 kmol/Nm ³
flow	2,096 kmol/t
	45,59 kg/t

UD kulstof

Partikler i gas	800 mg/Nm ³
	0,038 kg/t
	0,003 kmol/t
Gas	0,744 kmol/t

UD brint

Gas	1,563 kmol/t
Kondensat	0,986 kmol/t

UD ilt

Gas	1,064 kmol/t
Kondensat	0,493 kmol/t

UD Kvælstof

Gas	1,288 kmol/t
-----	--------------

<i>Stof</i>	<i>Molstrøm ind (kmol/t)</i>	<i>Molstrøm ud (kmol/t)</i>	<i>Afvigelse %</i>
<i>Kulstof</i>	<i>0,77</i>	<i>0,80</i>	<i>3,7</i>
<i>Brint</i>	<i>2,63</i>	<i>2,55</i>	<i>-3,0</i>
<i>Ilt</i>	<i>1,61</i>	<i>1,56</i>	<i>-3,0</i>
<i>Kvælstof</i>	<i>1,36</i>	<i>1,29</i>	<i>-5,1</i>

<i>Difference ud-ind: C</i>	<i>0,028 kmol/t</i>
<i>H</i>	<i>-0,08 kmol/t</i>
<i>O</i>	<i>-0,05 kmol/t</i>
<i>N</i>	<i>-0,07 kmol/t</i>

Koldgaseffektivitet, 9. september 1998 klokken 3.00-9.00

IND

Indfyret brændsel (kg/t):	24,8
Fugtprocent:	26,5
Indfyret brændsel (tør)(kg/t):	18,2
Øvre Brændværdi (MJ/kg):	20,0
Nedre brændværdi (MJ/kg):	13,2

Indfyret effekt øvre brændværdi (kW):	101,3
Indfyret effekt nedre brændværdi (kW):	90,7

UD

Temp_gas	38,1
Vanddamps partialtryk	0,063 bar
Tryk i flowmåler:	180 mmVS
Tryk i flowmåler:	1,031 bar

Vandmættet flow (m ³ /h)	56,0 m ³ /t
Tryk uden vanddamp:	0,968
Flow v. normaltryk uden vanddamp	53,50 Nm ³ /t

Flow v 0 C, normaltryk u vanddamp	47,0 Nm³/t
Øvre brændværdi (MJ/Nm)	7,2
Nedre brændværdi (MJ/Nm)	6,4

Effekt i gas øvre brændværdi (kW)	93,4
Effekt i gas nedre brændværdi (kW)	83,8

Ophobning af koks	0,6 Kg/t
Brændværdi	32,0 MJ/kg
Effekt af ophobning	5,3 kW

**Uden Med
ophobning ophobning**

Koldgaseffektivitet øvre	92,2	97,5
Koldgaseffektivitet nedre	92,4	98,3

Gassammensætning snit 3-9 d 9/9 98

		Molmasse	Produkt
H2	33,6	2,02	0,67808
CO	16,9	28,01	4,7314
CH4	1,9	16,04	0,29903
CO2	16,7	44,01	7,36052
N2	30,7	28,02	8,61282
O2	0,2	32	0,0681
		Molmasse	21,7499
Nedre brændværdi		6,4	
Øvre brændværdi		7,2	

Rho 0Grader	0,970917742 kg/Nm3 gas
T gas:	38,1

Fugtandel:	0,05 kg vand/kg gas (se regneark partialtryk)
Kondensat i restgas	2,3 kg/t

Bilag 5. Tjærenedbrydning og overfladeareal af koks.

Resultater af forsøg udført uge 37 '98.

Følgende er en beskrivelse af måleserien udført på tottrins-forgasseren 9. og 10. september '98. Der er opnået resultater for tjærenedbrydningen over koksbedden, og der er målt BET overfladeareal på koks efter forsøget. Bilag 5 er et uddrag af arbejdsnotatet "Forsøg med 100 kW forgasser - uge 37. Tjærenedbrydning og overfladeareal af koks. Arbejdsnotat 5 - 98. Udgave 1.1" udført af Brandt-Produkt&Udvikling i samarbejde med Inst. for Energiteknik, DTU

BAGGRUND

Den udførte måleserie er en videreførelse af tjæremålinger på to-trinsforgasseren tre steder i processen : pyrolysegas, gas efter delvis afbrænding og produceret gas.

Tidligere målinger er udført på 100 kW-forgasseren i uge 4 '98 beskrevet i PB Arbejdsnotat 2-98 og på den såkaldte "åben top forgasser" beskrevet i PB Arbejdsnotat 1-94.

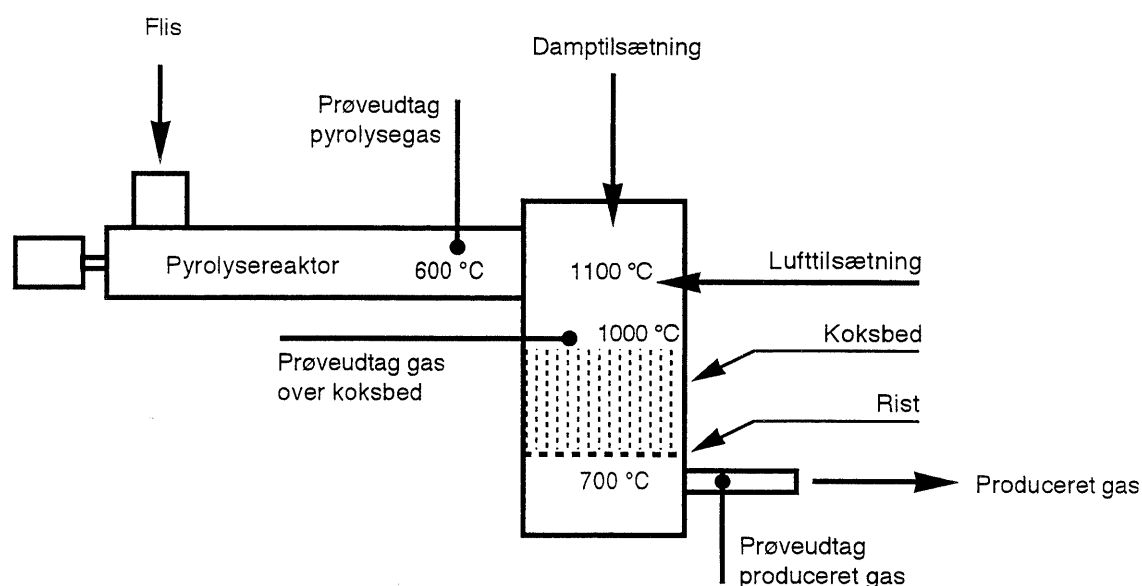
Denne nye måleserie på 100 kW-forgasseren er udført ved en højere pyrolysetemperatur samt med en bedre opblanding ved lufttilsætningen end ved forsøgene udført i uge 4 '98. Disse ændringer er udført for at sikre fuldstændig pyrolysering af brændslet samt en bedre tjærereduktion ved partial oxidation. Forgasserens koksomsætningsreaktor er ligeledes blevet beklædt indvendig med en stålforing for at forhindre lægflow af beskidt gas gennem murværk og isolering.

UDFØRTE MÅLINGER

Der er udtaget tjæreprøver tre steder i forgasseren. Fra pyrolysereaktoren, over koksbedden og fra gasafgangen i bunden af forgasseren. Se figur 1. Målingerne fandt sted 9. og 10. september med et set tjæreprøver fra de tre målesteder hver dag. Ved begge målinger blev der ligeledes udtaget gasprøver af pyrolysegassen for bestemmelse af gassammensætning og indhold af

argon. Under prøveudtagning blev der tilsat et kendt flow af argon og kvælstof til pyrolyseenheden gennem flisindføderen.

Efter nedlukning og nedkøling af forgasseren blev der udtaget tre prøver af koksbedden fra lag i forskellige højde over risten for bestemmelse af koksens overfladeareal (BET-areal).



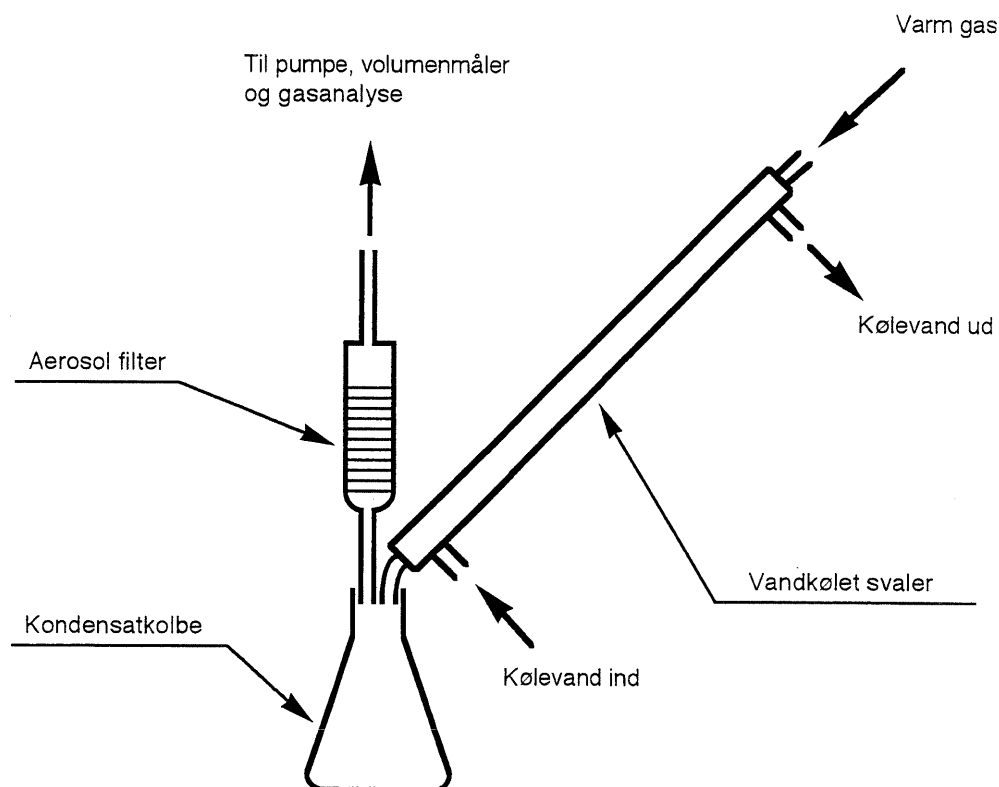
Figur 1. Skitse af 100 kW forgasser med placering af prøveudtag og temperaturforhold.

Beregninger på basis af pyrolysegassens sammensætning viste, som ved forsøgene i uge 4 '98, et meget lille volumen af pyrolysegas - ca. 20 - 40 liter pr. kg tør flis. Dette er ca 10 gange lavere end hvad der kan forventes ved en pyrolysetemperatur på 600 °C. Samtidig viste tjæremålingen, ligesom i uge 4, at tjæreindholdet i gassen også var lav. På baggrund af disse to faktorer blev det i uge 4 konkluderet at flisen ikke har været færdigpyrolyseret på det sted hvor prøveudtaget var placeret. Ved dette uge 37 forsøg var pyrolysetemperaturen derfor blevet hævet, og den anvendte flis var tørret ned til et lavere fugtindhold (ca. 25 % fugt i træflisen) for at sikre en fuldstændig pyrolyse. Disse tiltag viste sig ikke at være nok for at få pålidelige målinger. En forklaring på afvigelserne fra det forventede er, at opblandingen af gassen i pyrolyseenheden ikke er god, og der derved sker en lagdeling. Øverste lag består således af vanddamp fra tørringen blandet op med den tilsatte argon og kvælstof samt en del af produkterne fra den tidlige pyrolyse. Denne sammensætning svarer godt til de to prøver der begge er udtaget øverste i pyrolyserøret.

Da prøverne udtaget fra pyrolysereaktoren ikke er repræsentative for gassammensætningen i pyrolyserøret kan de ikke bruges til at bestemme totalmængde af tjære i pyrolysegassen. Rensningsgraden ved partial oxidation i toppen af forgasseren kan derfor ikke bestemmes.

TJÆREMÅLEMETODE

Tjæren i gassen er bestemt ved en udvidet DTU-metode i samarbejde med Elfinn Larsen, Risø. Gasprøver fra de tre steder i processen er suget ud gennem en svaler der køler gassen ned til ca. 15 °C og herefter et filter der fanger aerosoler og partikler. Kondensatet fra svaleren kan løbe ned i en kondensat kolbe. Se figur 2. Som filter blev der anvendt 1 stk. ø50x50 mm PUF filtre efterfulgt af 2 x 15 g komprimeret bomuldstvist der forinden var ekstraheret i acetone.



Figur 2. Skitse af tjæremåleudstyr.

Efter prøveudtagning blev kondensatet fjernet fra kondensatkolben, og PUF og tvist blev fjernet fra filterholderen. Herefter blev udstyret vasket med acetone. PUF, tvist og acetoneudvask blev sendt til analyse på Risø hvor der blev bestemt indhold af 7 specifikke tjærekompontener samt totalindholdet af let og tung tjære. Let tjære er ved målingerne defineret som de kulbrinter som ved GC/MS-analyse har en retentionstid fra phenol til pyren, og tung tjære, der er bestemt ved vejning af inddampningsrest, er defineret som kulbrinter med retentionstid større end pyren. De nærmere enkeltheder omkring de udførte analyser er beskrevet i et notat udarbejdet af Hanne Andersen, Jette Foskov Jensen og Elfinn Larsen, Risø. Analyser af kondensatet for indholdet af NVOC og 27 PAH- forbindelser er udført af VKI i Hørsholm.

TJÆREINDHOLD I GAS

I det følgende er vist resultaterne af de udførte målinger.

Ved gassens passage af det anvendte tjæremåleudstyr bliver der afsat tjære i de forskellige trin. I nedenstående tabel 1 er vist de tjæremængder der er fundet i hhv. kondensat, svaler og filter ved de 2 x 3 prøveudtagninger. Talværdierne er opgivet som mg pr. kg tør flis. Indholdet af tung tjære er korrigeret for dobbeltbestemmelse af stoffer der både findes ved GC/MS og inddampning. Talværdierne for prøverne udtaget i pyrolyseenheden er ikke vist fordi det ikke lykkedes at udtage repræsentative prøver. Se forklaring under det tidligere afsnit "Udførte målinger".

		Pyrolyse 9/9-98	Over koksbed 9/9-98	Produceret gas 9/9-98	Pyrolyse 10/9-98	Over koksbed 10/9-98	Produceret gas 10/9-98
Kondensat	Sum af 27 PAH- forbindelser	-	-	0,007	-	-	0,001
	NVOC	-	36	1	-	37	1
Svaler	Total GC/MS	-	1320	9	-	1230	3
	Tung tjære	-	349	-	-	640	-
Filter	Total GC/MS	-	829	31	-	881	3
	Tung tjære	-	492	-	-	616	-
Total i svaler og filter			2989	40		3368	7

Tabel 1. Tjære [mg / kg tør flis] afsat i de forskellige trin for de udførte forsøg. Prøverne udtaget i pyrolyseenheden er kasseret. For omregning af tjæreindholdet i gassen til mg pr. normal kubikmeter anvendes gasproduktionen pr. kg tør træ listet i tabel 2.

Af tabel 1 kan det ses, at ved prøveudtagninger over koksbed og i den producerede gas findes kun en mindre del af tjæren i kondensatet. Resten er fanget i svaler og filter. Dette stemmer godt over ens med Elfinn Larsens erfaringer der siger, at de vandopløselige tjærebestanddele nedbrydes ved partiel oxidation / termisk krakning over 700 - 800 °C.

Tryktab over koksbed var ved målingen 9/9 ca. 200 mmVS og ved målingen 10/9 ca. 550 mmVS. Dette større tryktab kan være en forklaring på den bedre rensningsgrad for gassen ved målingen 10/9.

For målingerne udført på tjæren i den producerede gas ses det som ved måleserien i uge 4, at en stor del af den lette tjære findes på filteret. Dette kan som tidligere antaget skyldes, at disse komponenter sidder på partikler som føres med gassen gennem svaleren og først fanges i filteret. Partikelindholdet i den færdige gas har været ca. 850 mg/Nm³ under prøveudtagningen 9/9 og ca. 600 mg/Nm³ under prøveudtagningen 10/9.

Tjæreindholdet i gassen over kokslaget og i den producerede gas er i tabel 2 sammenlignet med resultaterne fra uge 4 '98 (PB Arbejdsnotat 2-98). Tabellen viser ligeledes gasflowet (excl. vand og tjære) i forgasseren samt trykfaldet over koksbedden ved de enkelte målinger.

Ved målingerne udført i uge 37 er indholdet af tung tjære korigeret for dobbeltbestemmelse af stoffer der både findes ved GC/MS og inddampning. Dette er i praksis udført ved opløsning af inddampningsresten i tetrahydrofuran og efterfølgende GC/MS- analyse. Ved denne analyse blev ca. 55 % af inddampningsresten genfundet i GC/MS.

Målingerne udført i uge 4 blev i første omgang ikke korigeret for denne dobbeltbestemmelse, men ved en senere lejlighed er de fire prøver af inddampningsrest af acetoneudvasket fra svaleren kontrolleret for indhold af bestanddele der kan bestemmes med GC/MS. Prøverne udtaget over kokslaget indeholdt ca. 20 % let tjære og prøverne udtaget fra den producerede gas indeholdt ca. 27 % let tjære (Uwe Zielke et. al. 1998). Det antages at tung tjære fra PUF og tvistfilterene skal korrigeres med samme tal som blev fundet for acetoneudvasket fra svaler. De korrigerede tal er i figur 2 vist i parentes.

	Målinger 9/9-98 Uge 37	Målinger 10/9-98 Uge 37	Målinger 20/1-98 Uge 4	Målinger 21/1-98 Uge 4
Brændsel	Træflis	Træflis	Træflis	Træflis
Tjæremålemetode	GC/MS og Inddampning Korrektion for dobbeltbestemmelse	GC/MS og Inddampning Korrektion for dobbeltbestemmelse	GC/MS og Inddampning	GC/MS og Inddampning
Tjæreindhold Over koksbed [mg / kg tør flis]	2989	3368	8227 (7400) ¹⁾	5754 (5300) ¹⁾
Tjæreindhold Produceret gas [mg / kg tør flis]	40	7	915 (820) ¹⁾	905 (830) ¹⁾
Gasflow Over koksbed ²⁾ [Nm ³ /kg tør flis]	1,64	1,67	1,75	1,97
Gasflow Produceret gas ²⁾ [Nm ³ /kg tør flis]	2,52	2,68	-	2,81
Trykfald over koksbed [mmVS]	200	550	40	175

Tabel 2. Tjæreindhold i gas samt gasflow og trykfald over koksbed målt ved denne måleserie sammenlignet med resultaterne fra uge 4 '98. Ved målingerne udført i uge 37 er indholdet af tung tjære korrigeret for dobbeltbestemmelse af stoffer der både findes ved GC/MS og inddampning.

Noter : 1) Værdier i parentes er korrigeret for hhv. 20 og 27 % let tjære genfundet i inddampningsrest fra hhv. over koksbed og produceret gas.

2) Gasflowet er opgivet som kold tør gas altså excl. vand og tjære. Argon og kvælstof tilsat gassen udgør hhv. 3 % af gasflowet over koksbedden og 2 % af flowet af produceret gas.

Af ovenstående tabel 2 kan det ses, at tjæreindholdet målt over koksbedden er blevet reduceret til ca. det halve ved uge 37 forsøget i forhold til uge 4 forsøget. De forbedrede forhold for partiel oxidation af pyrolysegassen har derfor givet resultat. Tjæreindholdet ligger dog stadig ca. faktor 5 over hvad der er opnået ved partiel oxidation af pyrolysegas på 5 kW- opstillingen når der tages højde for at tjæremængden er bestemt ved to forskellige metoder (Peder Brandt et. al. 1998). Denne forskel kan have forskellige grunde bl.a. forskellig fysisk udformning af pyrolyseenhed og lufttilsætning samt at der på 5 kW-opstillingen er anvendt halm som brændsel.

Ved forsøget i uge 37 er der ligeledes sket en betydelig forbedring af rensningsgraden ved gassens passage af koksbedden. Dette må primært skyldes indsætningen af stålforing i

koksreaktoren således, at lægflow i udmuring og isolering er elimineret. En simpel overslagsberegning af lægflowet under uge 4 forsøget viser at 12-17 % af gasflowet over koksbedden skal blandes i en ren gas for at få tjæreindholdet målt i den producerede gas. Et lægflow på 12-17 % er ikke urealistisk når revnerne i murværket og trykfaldet over koksbedden tages i betragtning.

Ved bestemmelsen af tjæreindholdet i gassen er 7 tjærekomponenter bestemt kvantitativt. Indholdet af disse komponenter i gassen over og under koksbedden ved dette forsøg er vist i hhv. diagram 1 og 2.

På baggrund af det målte indhold af tjære over og under koksbedden er det muligt at beregne en rensningsgrad for gassens passage gennem koksbedden. Rensningsgraden for de udført målinger er vist i diagram 3. Det kan her ses at der opnås en rensningsgrad tæt på 100 % for alle de målte stoffer.

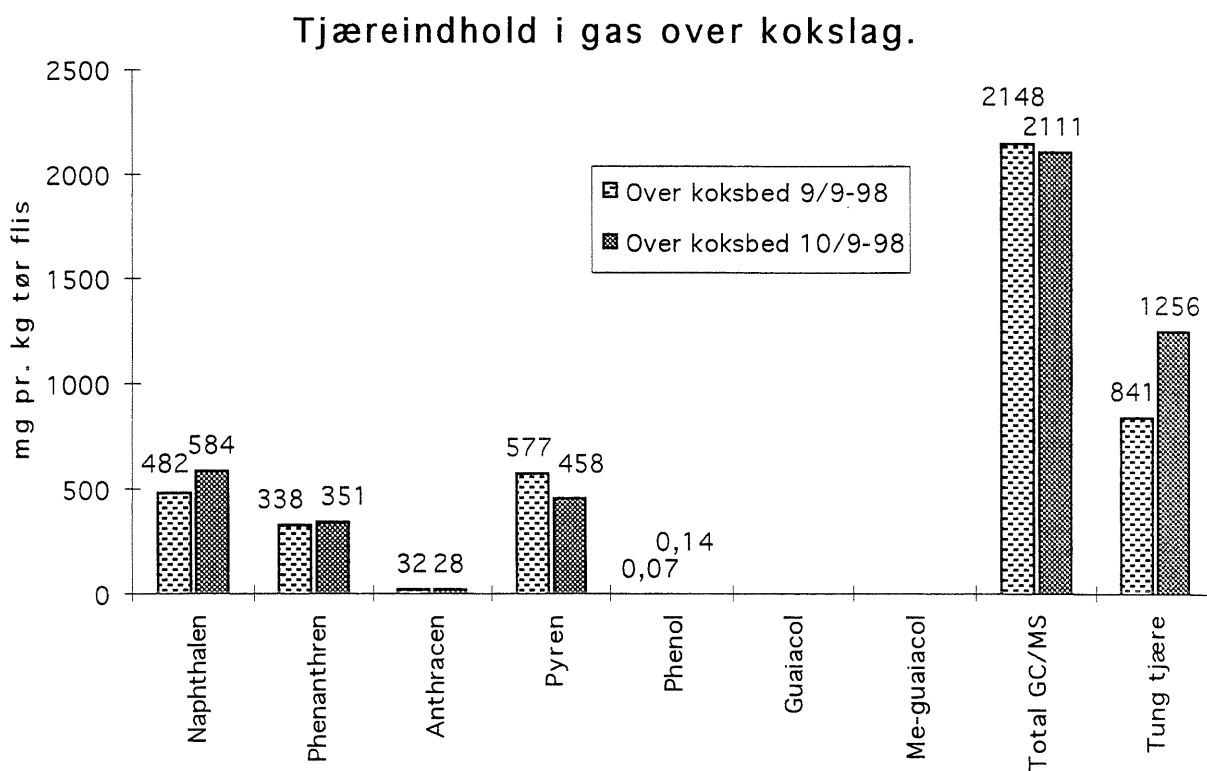


Diagram 1. Tjære i gas over koksbed. Indhold af 7 lette tjærekomponenter og summen af lette tjærekomponenter målt med GC/MS samt indholdet af tung tjære bestemt ved inddampning.

Tjæreindhold i produceret gas.

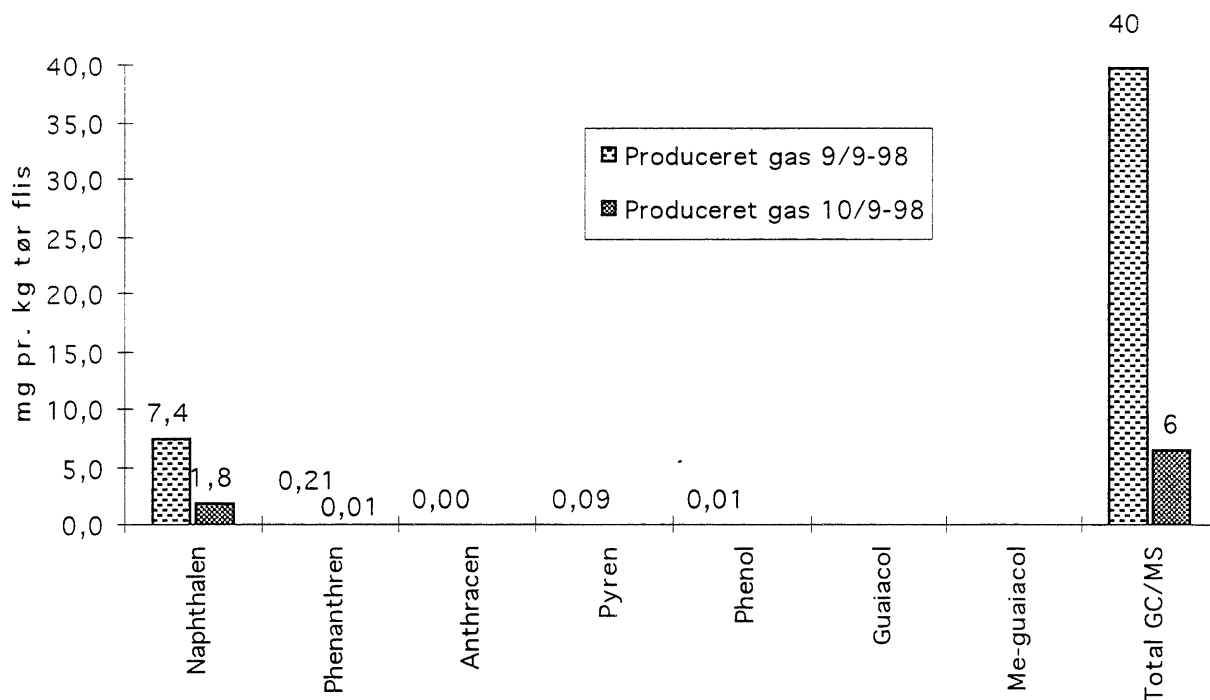


Diagram 2. Tjære i produceret gas. Indhold af 7 lette tjærekomponenter og summen af lette tjærekomponenter målt med GC/MS.

Rensningsgrad ved passage af koksleg.

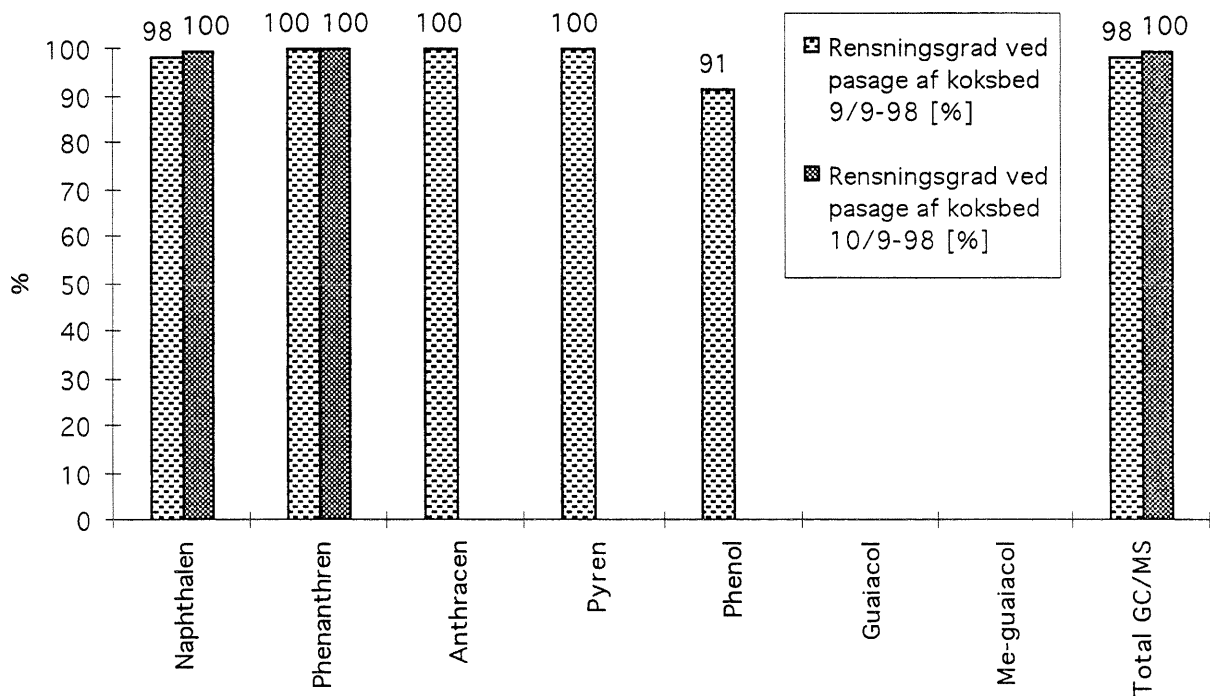


Diagram 3. Rensningsgrad ved gassens passage af koksbedden.

KONTROL AF PUF- OG TVISTFILTER

Ved prøveudtagningen af produceret gas 9/9 var der efter det kombinerede PUF- og tvistfilter monteret et XAD-2 filter for at se om hele gassens tjæreindhold blev fanget i PUF- og tvistfilteret. Ved efterfølgende ekstraktion med acetone og GC/MS- analyse blev der fundet en tjæremængde svarende til 31 mg/kg tør flis heraf en stor del naphthalen. Inden prøveudtagningen blev XAD-2 filteret ekstraheret i acetone. GC/MS- analyse af acetonen fra denne ekstraktion viste et overraskende stort tjæreindhold. Det er derfor muligt at filteret har indeholdt tjære allerede inden prøveudtagningen, og at en del af de ved prøveudtagningen fundne tjærebestanddele sad på filteret inden prøveudtagning. Forsøget giver derfor ikke noget entydigt svar på hvor godt et kombineret PUF- og tvistfilter virker, men et nyt forsøg skal tage hensyn til de her erkendte fejlkilder.

PAH-FORBINDELSER I KONDENSAT FRA PRODUCERET GAS

Som det kunne ses af tabel 1 var indholdet af PAH-forbindelser lavt i kondensatet fra den producerede gas. Summen af de 9 PAH-forbindelser der indgår i slambekendtgørelsens afskæringsværdi er vist i nedenstående tabel 3. Værdierne er opgivet i µg/l.

	9/9-98	10/9-98
Acenaphthen	< 0,1	< 0,2
Flouren	0,3	0,5
Phenanthren	1,9	3,1
Fluranthen	0,3	0,3
Pyren	0,2	0,3
1-Benzoflouren	< 0,1	< 0,1
Benzo(b+j+k)flouranthen	< 0,3	< 0,5
Benzo(a)pyren	< 0,2	< 0,4
Indeno(1,2,3-cd)pyren	< 0,2	< 0,4
Benzo(g,h,i)perylene	< 0,2	< 0,4
Sum af 9 PAH-forbindelser	< 3,7	< 6,1

Tabel 3. [µg/l] Kondensatets indhold af de 9 PAH- forbindelser der indgår i slambekendtgørelsens afskæringsværdi. Prøven udtaget 9/9 og 10/9-98.

Summen af disse 9 forbindelser ligger i samme størrelsesorden som hvad der kan tillades ved tilledning af industrispildevand til offentligt rensningsanlæg (Margrethe Winther-Nielsen 1997).

GASSAMMENSÆTNING

Under udtagningen af tjæreprøverne blev sammensætningen af gassen, efter den havde passeret tjæremåleudstyret, bestemt med DTI's gasanalysebænk. Gassammensætningen er bestemt for gasprøverne udtaget over koksbedden og fra den producerede gas, både 9/9 og 10/9. Sammensætningerne på tør basis er vist i nedenstående tabel 4.

	Over koksbed 9/9 kl. 10:16 til 10:56	Over koksbed 10/9 kl. 10:21 til 10:47	Produceret gas 9/9 kl. 11:03 til 11:56	Produceret gas 10/9 kl. 11:13 til 11:21
H ₂ [Vol%]	15,4	17,0	33,2	33,3
CO [Vol%]	13,2	14,3	16,8	17,9
CH ₄ [Vol%]	3,77	3,73	1,8	1,7
CO ₂ [Vol%]	16,6	15,8	16,5	15,4
O ₂ [Vol%]	0,0	0,0	0,0	0,0
N ₂ [Vol%] (beregnet som rest)	51,1	49,1	31,7	31,7

Tabel 4. Gassammensætning af gasprøver udtaget over koksbedden og fra den producerede gas på tør basis. Middelværdi for sampleperioden.

OVERFLADEAREAL AF KOKS

Ved nedlukning af forgasseren blev der tilsat kvælstof til flisindfoderen samt under risten i koksreaktoren for at undgå indtrængning af ilt til den varme koksbed. Under hele nedkølingsforløbet blev der således tilsat kvælstof. Efter ca. en uge var koksreaktoren tæt på stuetemperatur og reaktoren kunne åbnes. Højden på koksbedden blev inden udtagning bestemt til ca. 93 cm. Koksen blev udtaget i portioner ved at køre med den bevægelige rist som koksbedden ligger på.

Der blev i alt udtaget koksprøver fra tre lag af koksbeden. Fra disse prøver blev der tilfældigt udvalgt et par flisstykker der blev neddelte. På det neddelte koks blev der bestemt BET overfladeareal af Jacob Høj, Institut for Kemi, DTU. Askeindholdet i de samme prøver er ligeledes bestemt, og på basis af disse er udbrændingsgraden for koksen bestemt. Resultaterne er vist i nedenstående tabel 5.

Højde over rist [cm]	Udbrændingsgrad [%]	BET overfladeareal [m ² /g]
68	70	867
23	91	523
ca 5	82	625

Tabel 5. Udbrændingsgrad beregnet på basis af prøvens askeindhold og BET overfladeareal for koks udtaget fra koksbedden i forskellige højder over rist.

Under normale forhold vil udbrændingsgraden være stigende jo tættere koksen kommer risten. Som det kan ses af tabel 5 er dette ikke tilfældet for de udtagede prøver, hvor prøven 23 cm over rist har den største udbrændingsgrad. Dette kan skyldes uregelmæssigheder i koksbedden på grund af den gennembrænding der skete under forsøget på grund af luftindtrængning ved en målestuds eller, at driftsvariationer på forgasseren har efterladt en portion ikke helt omsat koks på risten og som på grund af for lav temperatur ikke omsættes yderligere. En tredje forklaring er at prøveudtagningen ikke er forløbet helt planmæssigt.

Tendensen for koksen er at overfladearealet bliver mindre ved højere udbrændingsgrad. Dette sammenhæng blev ikke set ved koksprøverne udtaget ved uge 4 forsøget. Middelværdien for prøvernes overfladeareal ligger på ca. 650 m² pr. gram hvilket er noget under prøverne udtaget efter forsøget i uge 4, hvor middelværdien lå på ca. 1150 m² pr. gram. Forskellen kan evt. skyldes at prøveudtagningsproceduren ikke har været helt ens ved de to måleserier.

KONKLUSION

Der er udført sammenhørende tjæremålinger tre steder på 100 kW- forgasseren for at følge tjærenedbrydningen. Inden forsøget var forgasseren blevet ombygget således at lufttilsætningen var optimeret og der var indsat en stålforing i koksomsætningsreaktoren. Disse modificeringer har resulteret i et lavere tjæreindhold i gassen :

Over kokslaget er tjæreindholdet reduceret til ca. det halve i forhold til forsøget med 100 kW-forgasseren i uge 4 '98 og blev målt til hhv. 2989 og 3368 mg pr. kg tør flis. Tjæreindholdet i gassen er dog stadig ca. faktor 5 højere end hvad der er opnået ved partiel oxidation af pyrolysegas på 5 kW-opstillingen.

Tjæreindholdet i den producerede gas var meget lavt hhv. 40 og 7 mg pr. kg tør flis, og den store forbedring i forhold til forsøget med 100 kW-forgasseren i uge 4 '98 tilskrives indsætningen af stålforing der forhindrer lægflow af beskidt gas.

Gasprøverne udtaget fra pyrolyseenheden viste sig ikke at være repræsentative og er derfor kasseret.

Kondensatet fra gasprøverne udtaget af den producerede gas er analyseret for PAH-forbindelser. Disse analyser viser at kondensatets indhold af de 9 PAH-forbindelser der indgår i slambekendtgørelsens afskæringsværdi stort set overholder hvad der kræves for udledning til offentligt rensningsanlæg.

REFERENCER

PB Arbejdsnotat 1-94 :

Statusnotat for delprojektet " Tjærekrakning i tottrins-processen "

Peder Brandt

Lab. for Energiteknik, DTU, Januar '95.

PB Arbejdsnotat 2-98 :

Forsøg med 100 kW forgasser. Tjærenedbrydning og overfladeareal af koks.

Peder Brandt

Inst. for Energiteknik, DTU, april '98.

Uwe Zielke et. al. 1998:

Danish Experince with Sampling and Analysis of Particulates and Tar from Updraft and Downdraft Gasifiers with Emphasis on Analysis Technology.

Uwe Zielke, DTI og Elfinn Larsen, Risø

Paper præsenteret ved konferencen "Biomass for Energy and Industry. 10th European Conference and Technology Exhibition" Würzburg, Tyskland, 8-11juni 1998

Peder Brandt et. al. 1998 :

Tjærekrakning ved partiel oxidation af pyrolysegas fra halm.

Delrapport 1. Forsøg ved 800 og 900 °C.

Peder Brandt og Ulrik Henriksen

Inst. for Energiteknik, DTU, juni '98.

Margrethe Winther-Nielsen 1997 :

Nitrifikationshæmningstest og kemisk analyse af perkolat.

Rapport udført af Vandkvalitetsinstituttet, Hørsholm

Sagsbehandler : Margrethe Winther-Nielsen, Ph.d.

Sagsnummer : 10295

Dato : 1997.01.27/TKH

DTU - uge 37, 1998

DTU totrinsforgasser

Tjæreindhold

Hanne Andersen, Jette Fosskov Jensen og Elfinn Larsen

Risø

Risø den 23. november 1998

Indledning

I uge 37, 1998 er der foretaget en større måleserie på 100 kW to-trinsforgasseren på DTU.

I den forbindelse har Risø modtaget acetoneopløsninger, eksponerede PUF, tvist og XAD-2 filtre. De henfører til pyrolysetrin, kokslag og produceret gas.

Acetoneopløsningerne er alle målt ved GC/MS. Yderligere er acetoneopløsningerne fra kokslag også målt gravimetrisk for indhold af tung tjære.

PUF og tvist filtre samt XAD-2 er ekstraheret med acetone. Opløsningerne er alle målt ved GC/MS, og opløsningerne fra kokslag er også målt gravimetrisk for indhold af tung tjære.

Ingen af acetoneopløsningerne er filtreret med henblik på bestemmelse af indhold af partikler.

Inden forsøget er de anvendte filtre bestående af PUF, tvist og XAD-2 ekstraheret med acetone. Disse blindprøver er også målt ved GC/MS.

I det efterfølgende er acetoneopløsningerne fra henholdsvis acetoneudvask, ekstraktion af PUF filtre, tvist filtre, XAD-2/PUF og blindværdier behandlet separat, og resultaterne er også opført i hver sin tabel. En oversigt over resultaterne er summeret i tabel 6.

Ved tjære forstås kun de stoffer, der gaschromatografisk med en upolær DB-5 kolonne har en retentionstid, der er lig med eller større end phenol's retentionstid. Ved flygtig tjære forstås de stoffer, der kan bestemmes gaschromatografisk, og som har en retentionstid i det lukkede interval fra phenol til pyren. Ved tung tjære forstås stoffer, der gaschromatografisk har en retentionstid større end pyren. Disse bestemmes ved vejning.

Peder Brandt har endvidere den 9/9 og 10/9 udtaget gasprøver fra pyrolysetrinnet, ialt fire gasprøver. Resultaterne fra de massespektrometriske analyser er rapporteret selvstændigt (p. 12).

Endelig har Risø med assistance fra Finn Petersen, DTI udtaget en gasprøve fra rågassen efter kokslaget. Resultaterne for denne er også selvstændigt rapporteret (p. 13 - 14).

Eksperimentelt

Acetoneudvask

De seks opløsninger er målt kvalitativt direkte ved GC/MS. Derpå kvantitativt ved tilsætning af deutererede standarder efter følgende recept:

Pyrolyse

Phenol:

A) 1 ml acetoneopløsning udtages. Der fortyndes med acetone til 10 ml. Derpå tilsættes 1 ml D5-phenol (188 µg), 1 ml D3-guaiacol (550 µg) og 1 ml D3-Me-guaiacol (215 µg). GC/MS.

B) 10 ml acetoneopløsning udtages. Der tilsættes 1 ml D5-phenol (188 µg), 1 ml D3-guaiacol (550 µg) og 1 ml D3-Me-guaiacol (215 µg). GC/MS.

Kulbrinter: 10 ml acetoneopløsning udtages. Der tilsættes 1 ml THF (tetrahydrofuran) standard opløsning af D8-naphthalen (193,9 µg)/D10-anthracen (194,1 µg)/D10-pyren (211,5 µg). Derpå fortyndes med vand til 100 ml. Der tilsættes 4 g NaOH. Udrystes med 25 ml hexan. Hexanfasen tørres med Na₂SO₄, dekanteres, opkoncentreres på rotationsfordamper. GC/MS.

Kokslag

1 ml acetoneopløsning udtages og der tilsættes 1 ml D5-phenol (188 µg) og 1 ml THF standard opløsning af D8-naphthalen (193,9 µg)/D10-anthracen (194,1 µg)/D10-pyren (211,5 µg). GC/MS.

For disse prøver bestemmes også indhold af tung tjære ved vejning. Ca. 500 ml inddampes på rotationsfordamper til tørhed. Opløses i CH₂Cl₂ og overføres til et lille bægerglas, der i forvejen har været opvarmet og efterfølgende vejet. Opløsningsmidlet afdampes ved hjælp af et flow af en inaktiv atmosfære. Derpå stilles bægerglasset ved 65 °C i 24 timer. Efter vejning bestemmes et evt. restindhold af flygtige tjæreforbindelser ved tilsætning af 1 ml THF standard opløsning af D8-naphthalen (193,9 µg)/D10-anthracen (194,1 µg)/D10-pyren (211,5 µg). Derpå 10-20 ml CH₂Cl₂. Omrøring, henstand og GC/MS.

Produceret gas

A) 10 ml acetoneopløsning udtages, og der tilsættes 1 ml D5-phenol (188 µg) og 1 ml THF standard opløsning af D8-naphthalen (193,9 µg)/D10-anthracen (194,1 µg)/D10-pyren (211,5 µg). GC/MS.

B) 50 ml acetoneopløsning udtages, og der tilsættes 1 ml D5-phenol (188 µg) og 1 ml THF standard opløsning af D8-naphthalen (193,9 µg)/D10-anthracen (194,1 µg)/D10-pyren (211,5 µg). Opkoncentreres på rotationsfordamper. GC/MS.

PUF filtre

PUF filtrene er Soxhlet ekstraheret med acetone. Mængden af acetoneopløsning er bestemt og målt ved GC/MS kvantitativt som

beskrevet under acetoneudvask. Her er ligeledes bestemt indhold af tung tjære for prøverne, der svarer til over kokslag.

Twist filtre

Disse er Soxhlet ekstraheret med acetone. Mængden af acetoneopløsning er bestemt og målt ved GC/MS kvantitativt som beskrevet under acetoneudvask.

XAD-2

Pulveret er overført til ekstraktionshylstre og Soxhlet ekstraheret med acetone. Mængden af acetoneopløsning er bestemt og målt ved GC/MS kvantitativt som beskrevet under acetoneudvask.

Blindværdier

Ikke eksponerede PUF og twist filtre samt XAD-2 er individuelt Soxhlet ekstraheret med acetone. Ca. 300 ml eller mere acetone alt afhængig af størrelsen på det anvendte Soxhlet udstyr medgår til ekstraktionen. Efter ekstraktionen udtages kun acetoneopløsningen i kolben, der udgør 100-200 ml. Heraf udtages 100 ml, hvortil tilsættes 1 ml D5-phenol (183 µg) og 1 ml THF standard opløsning af D8-naphthalen(193,9 µg)/D10-anthracen (194,1µg)/D10-pyren(211,5 µg). Opløsningen opkoncentreres forsigtigt ved stuetemperatur på rotationsfordamper til ca. 5 ml. Derpå GC/MS. Endvidere er der udtaget 100 ml ren acetone, der er behandlet på tilsvarende måde. Fejlagtigt (eller snarere fordi vi forventede ikke at finde noget af betydning) er mængderne af PUF, twist og XAD-2 ikke bestemt.

Gaschromatografi-massespektrometri (GC/MS)

Varian Saturn II GC-MS ion trap er benyttet. Gaschromatografisk kolonne: 25 m fused silica kapillar Chrompack kolonne CP-Sil 5 CB. Temperaturprogrammering: 5 min. ved 60 °C, opvarmning med 15 °C/min til 320 °C, 2 min. ved 320 °C. Injection port temp. 250 °C. 1 µl prøveopløsning påføres. Der anvendes split injection. Massespektrene optages i området m/z 45-300.

Resultater

Acetoneudvask

De direkte GC/MS målinger viser for pyrolyse-prøverne en hel serie af toppe, der svarer til phenol, cresoler, xylenoler, dihydroxybenzener, methoxyphenoler m.m.

Hvad angår prøverne over kokslag ses overvejende aromatiske kulbrinter som naphthalen, acenaphthylen, phenanthren, fluoranthen, pyren og højere PAH forbindelser. Her kan der være grund til at bestemme de højere PAH forbindelser ved vejning.

Prøverne fra den producerede gas viser naphthalen og udslag, der er sammenlignelige med naphthalen og fortolkes som forbindelser mellem

acetone og ammoniak. De er termisk ikke stabile stoffer og dannes sandsynligvis under afkølingen. De hører til de flygtige forbindelser med et kogepunkt mellem phenol og naphthalen. I et kondensat vil de give et bidrag til TOC værdi bestemmelser. Om de er nitrifikationshæmmende vides ikke endnu. Strengt taget bør de vel medregnes til indhold af tjære.

Resultaterne fra de kvantitative analyser er opført i tabel 1. Der er forsøgt ud fra samtlige udslag at give et bud på total mængden, der kan bestemmes ved GC/MS.

Hvad angår pyrolyse-prøverne med de mange stoffer, overvejende i området phenol til phenanthren, udgør disse kvantitativt en stor andel af de 7 stoffer, der er bestemt kvantitativt ud fra de tilsatte deutererede standarder. Følgelig er der stor usikkerhed på den totale mængde tjære, der er målt ved GC/MS.

Hvad angår kokslaget udgør den tunge tjære 20-35 % af den totale tjære.

Angående den producerede gas bliver indholdet af tjære ca. dobbelt så stort som angivet i tabellen, hvis de ukendte forbindelser medtages.

PUF filtre

PUF filtrene indeholder mange kulpartikler, der overføres til acetone fraktionen under Soxhlet ekstraktionen. Resultaterne fra de kvantitative analyser er opført i tabel 2.

Tvist filtre

Resultaterne fra de kvantitative analyser er opført i tabel 3. Hvad angår pyrolyse-prøverne, er der som for acetoneudvask og PUF filtre en stor mængde tjærestoffer ud over de udvalgte, der er bestemt fra de deutererede standarder. Usikkerheden er her så stor, at vi har valgt at sætte en firkantet parentes om de beregnede værdier. Der er ikke fundet målelige mængder i den producerede gas fra den 10/9-98.

XAD-2 + PUF

Resultaterne fra de kvantitative analyser er opført i tabel 4. Som forventet er XAD et udmærket adsorptionsmiddel for tjærestoffer herunder naphthalen, der ellers har stor tilbøjelighed til at sublimere. Men ud fra blindværdi bestemmelserne, jvf. tabel 5, er det meget vigtigt, at det anvendte XAD filter er intakt eller har været ekstraheret med acetone inden eksponeringen.

Blindværdier

Resultaterne er opført i tabel 5. Det er overraskende store mængder af mange forskellige stoffer, der kan ekstraheres fra XAD filtret. Naphthalen er helt dominerende som enkelt stof. Men som allerede nævnt under det eksperimentelle afsnit er målingerne mangelfulde.

I tabel 6 er der vist en oversigt over de målte resultater angivet i mg tjære pr. N-m³. Størrelsesorden er der god overensstemmelse mellem tilsvarende udtag de to dage. Under "ialt" er de firkantede parenteser bibeholdt. Ligeledes er der medtaget to værdier for den producerede gas den 9/9-98, uden og med den høje værdi fra XAD filter. Til begge producerede gasser kommer et mindre bidrag på henholdsvis 3 og 1 mg/N-m³, hvis de ukendte acetone-NH₃ toppe medtages, jvf. acetoneudvask og tabel 1.

Kondensatet er af gode grunde ikke medtaget.

Konklusion

Kvalitativt afspejler målingerne udmærket, hvad vi havde forventet. I pyrolyse udtage ses både phenol, guaiacol og methyl-guaiaol og kun mindre mængder kulbrinter.

Over kokslag er det kulbrinterne inklusive PAH forbindelser, der dominerer. Her måles også tung tjære.

I den rene producerede gas er det naphthalen, der er den dominerende enkelte tjæreforbindelse.

Kvantitativt mangler der data fra kondensatet.

Det fremgår tydeligt, at det er klogt at ekstrahere XAD filtre før eksponeringen. Ved måling på den rene producerede gas bør også PUF og tvist filtre Soxhlet ekstraheres før eksponering. Der bør snarest foretages en ny test for blindværdi bestemmelser, hvor alle indgåede parametre bestemmes.

Tabel 1. Acetoneudvask

Prøve	Pyrolyse 9/9-98	Kokslag 9/9-98	Prod. gas 9/9-98	Pyrolyse 10/9-98	Kokslag 10/9-98	Prod. gas 10/9-98
N-m ³ gas Acetoneopl., g	0,047 540	1,318 504	2,386 470	0,049 449	1,340 599	1,727 420
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
phenol	19,0	0,09*	0,01	17,6	0,15*	-
guaiacol	0,3			8,7		
methyl-guaiacol	0,08			4,9		
naphthalen	1,6	216	8,2	1,6	253	1,7
phenanthren	0,40	253	0,07	0,38	207	0,007
anthracen	0,09	28		0,07	23	
pyren	0,16	483	0,1	0,19	311	-
GC/MS, ialt	334	1682	13,7	472	1320	4,0
GC/MS, ialt, mg	225	1060	8,0	265	990	2,1
tung tjære, ialt, mg korr. for GC/MS, mg		1048 280			1326 514	
tjære ialt, mg		1340			1504	
mg/N-m ³	4800	1015	3,4**	5400	1122	1,2**

* mindre end

** excl. acetone-NH₃ udslag

Vedr. tung tjære:

Kokslag, 9/9-98:

500 ml acetoneopløsning filtreret. Filtrat 387 g.

Tung tjære ialt 805 mg i 387 g acetoneopl.; 1048 mg i 504 g.

GC/MS: 592 mg i 387 g acetoneopl.; 771 mg i 504 g.

Kokslag, 10/9-98:

500 ml acetoneopløsning filtreret. Filtrat 360 g.

Tung tjære ialt 797 mg i 360 g acetoneopl.; 1326 mg i 504 g.

GC/MS: 588 mg i 360 g acetoneopl.; 812 mg i 599 g.

Tabel 2. PUF filtre

Prøve	Pyrolyse 9/9-98	Kokslag 9/9-98	Prod. gas 9/9-98	Pyrolyse 10/9-98	Kokslag 10/9-98	Prod. gas 10/9-98
N-m ³ gas	0,047	1,318	2,386	0,049	1,340	1,727
Acetoneopl., ml	140	200	145	135	140	145
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
phenol	55	-	-	26	-	-
guaiacol	-	-	-	-	-	-
methyl-guaiacol	-	-	-	-	-	-
naphthalen	2,9	1175	11	2,0	1720	2,1
phenanthren	0,53	470	0,8	0,41	450	-
anthracen	0,05	39	-	-	36	-
pyren	0,33	635	0,13	1,4	490	-
GC/MS, ialt	440	2910	200	680	3325	15
GC/MS, ialt, mg	62	582	29	92	465	2
tung tjære, ialt mg	-	695	-	-	800	-
korrr. for GC/MS, mg		395			495	
tjære ialt, mg	62	977	29	92	960	2
mg/N-m ³	1310	740	12	1870	715	1,3

Tabel 3. Tvist filtre

Prøve	Pyrolyse 9/9-98	Kokslag 9/9-98	Prod. gas 9/9-98	Pyrolyse 10/9-98	Kokslag 10/9-98	Prod. gas 10/9-98
N-m ³ gas Acetoneopl., ml	0,047 120	1,318 135	2,386 145	0,049 160	1,340 180	1,727 220
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
phenol	0,23	-	-	0,11	-	
guaiacol	-	-	-	-	-	
methyl-guaiacol	-	-	-	-	-	
naphthalen	0,08	120	3,8	0,08	217	
phenanthren	0,14	131	0,3*	0,14	355	
anthracen	0,03			-		
pyren	0,09	236	0,05	0,12	367	
GC/MS, ialt	[310]	617	4	[156]	1345	?
GC/MS, ialt, mg	[37]	83	1	[25]	242	?
mg/N-m ³	[800]	63	0,5	[500]	180	?

* mindre end

Tabel 4. XAD-2 + PUF

Prøve	Produceret gas, 9/9-1998	
	XAD-2 pulver	PUF
N-m ³ gas	2,386	2,386
Acetoneopl., ml	205	120
	mg/L	mg/L
phenol	0,19	0,09
guaiacol		
methyl-guaiacol		
naphthalen	16	2,1
phenanthren	0,016	0,03
anthracen		
pyren	0,004	0,002
GC/MS, ialt	140	5,73
GC/MS, ialt, mg	30	0,70
mg/N-m ³	12	0,30

Tabel 5. Blindværdier

Prøve	Acetone	PUF	Twist	XAD
Acetoneopl., ml	100	ca. 200	ca. 200	???
	mg/L	mg/L	mg/L	mg/L
phenol	-	0,004*	0,015	0,9
naphthalen	0,001*	0,006*	0,08	500
phenanthren	-	0,005*	0,04	0,9
anthracen	-	-		
pyren	0,002*	-	0,02	0,02
GC/MS, ialt	-	7,5	13	475**
GC/MS, ialt, mg	-	1,5	3	200 100**

* max.

** excl. naphthalen

Tabel 6. Oversigt over samtlige resultater fra tabellerne 1-5.

Prøve	Pyrolyse 9/9-98	Kokslag 9/9-98	Prod. gas 9/9-98	Pyrolyse 10/9-98	Kokslag 10/9-98	Prod. gas 10/9-98
N-m ³ gas	0,047	1,318	2,386	0,049	1,340	1,727
Tabel 1. Acetoneopl. let tjære, mg tung tjære, mg	225	1060 280	8,0	265	990 514	2,1
mg/N-m ³	4800	1015	3,4	5400	1122	1,2
Tabel 2. PUF filtre let tjære, mg tung tjære, mg	62	582 395	29	92	465 495	2
mg/N-m ³	1310	740	12	1870	715	1,3
Tabel 3. Tvist filtre let tjære, mg tung tjære, mg	[37]	83	1	[25]	342	?
mg/N-m ³	[800]	63	0,5	[500]	180	?
Tabel 4. XAD-2 let tjære, mg tung tjære, mg			30			
mg/N-m ³			12			
Ialt * mg/N-m ³	[6910]	1822	16 [28]	[7770]	2020	2,5

* Bidrag fra kondensat er ikke indregnet

DTU - uge 37, 1998
Gasanalyser

Peder Brandt har den 9/9 og 10/9 - 1998 udtaget gasprøver fra pyrolysetrinnet, ialt 4 gasprøver. Der er ved tilgangen til pyrolysetrinnet iblandet en kendt mængde Ar. Prøverne er udtaget i gaspipetter af glas med en teflon hane i hver ende. Volumenet er ca. 200 ml.

Prøverne er bragt til Risø og målt ved massespektrometri (CH 4, Varian). De er målt den 9/9 og 10/9 - 1998. Resultaterne er opført i tabel 1.

Tabel 1. Gasprøver

Gas	Pyrolyse prøve 1A 9/9-98 vol-%	prøve 1B 9/9-98 vol-%	prøve 1A 10/9-98 vol-%	prøve 1B 10/9-98 vol-%
Hydrogen	1,9	1,9	1,3	1,2
Methan	3,7	3,6	2,3	2,3
Nitrogen +CO	66,3	66,3	66,4	66,7
Oxygen	0,63	0,24	0,49	0,18
Argon	13,5	14,0	16,9	17,3
Carbondioxyd	14,0	14,0	12,8	12,4
Ialt	100	100	100	100

DTU - uge 37, 1998

Onsdag den 9. september 1998 blev der med assistance af Finn Petersen, DTI og Hanne Andersen, Risø udtaget prøve fra slutgassen med Risø's opsamlingsudstyr.

Prøven opsamles direkte i Risø's system: tre flasker i serie, hver med 75 ml acetone og henholdsvis anbragt i isvand, kulsyresne og kulsyresne. Efter de tre opsamlingsflasker passerer gassen 2 PUF filtre, derefter et silikagel filter og videre gennem en gasmåler og pumpe.

Efter opsamlingen er metallrøret fra udtag og teflonslangen til første opsamlingsflaske skyllet med 50 ml acetone. Al acetone er opsamlet i en 500 ml flaske. Opsamlingsflaskerne er skyllet med 50 ml acetone.

Forbrug $3 \times 75 + 2 \times 50 = 325$ ml acetone.

Acetone ialt efter forsøg 320 ml.

PUF filtrene ekstraheres med acetone i laboratoriet.

Gasmåler 1: 24 °C

Start, 13.40: 101,745 m³

Slut, 14.55: 101,860 m³

Opsamlet 0,115 m³

Hertil kommer 5-10 L på grund af test for acetone i afgangsslange fra opsamlingssystemet. Der måles ikke acetone af betydning for målingen.

Der er ialt gennemstømmet 120 L eller 0,110 N-m³

Gasmåler 2: omregner til 0 °C

Start: 11000 L

Slut: 11098 L

Opsamlet 98 L

+ 5 L, ialt opsamlet 103 L eller 0,103 N-m³

Middel: 0,106 N-m³

Acetoneopløsning, ialt 320 ml:

GC/MS direkte: kun udslag for naphthalen og forsk. acetone-NH₃ toppe.

100 ml acetoneopl. er udtaget, hvortil er tilsat 1 ml D5-phenol (188 µg) og 1 ml THF standard opløsning af D8-naphthalen (193,9 µg)/D10-anthracen (194,1 µg)/D10-pyren (211,5 µg). Inddampet ved stuetemperatur på rotationsfordamper til 5-10 ml. GC/MS. Ud over kulbrinter ses en serie relativt intense acetone-NH₃ toppe. Resultatet er opført i tabel 1.

PUF filtre: De to PUF filtre er Soxhlet ekstraheret med acetone. Ialt 170 ml.
GC/MS direkte: ingen udslag.

100 ml acetoneopl. er udtaget, hvortil er tilsat 1 ml D5-phenol (188 µg) og 1 ml THF standard opløsning af D8-naphthalen (193,9 µg)/D10-anthracen (194,1 µg)/D10-pyren (211,5 µg). Inddampet ved stuetemperatur på rotationsfordamper til 5-10 ml. GC/MS. Ud over kulbrinter ses en serie acetone-NH₃ toppe. Resultatet er opført i tabel 1.

Tabel 1.

Prøve	Acetoneopl.	PUF-filtre
N-m ³ gas	0,106	0,106
Acetoneopl., ml	320	170
	mg/L	mg/L
phenol	0,005*	0,013*
naphthalen	1,6	0,093
phenanthren	0,044	0,27
anthracen	0,002	0,04
pyren	0,002*	0,06
GC/MS, ialt	1,66	0,48
GC/MS, ialt, mg	0,53	0,08
mg/N-m ³	5,0	0,8

* mindre end

Resultat: 5,8 mg/N-m³

Bilag 7

MÅLERAPPORT

Dato: 1998.11.10

Rapportnr.: ELAB-0352

Side: 1 af 9

Init.: UZI/PDK/MRI

Sagsnummer: 270-8-0093

Antal bilag: 1

Rekvirent: Kontaktperson: Ulrik Henriksen
Firma: DTU, Institut for Energiteknik
Adresse: Bygning 403
By: 2800 Lyngby
Land: Danmark
Tlf.: 9593 2711 Fax: 4593 0663

Emne: DTU's totrinsforgasser, målinger af gassens tjæreindhold

Terminer: Målingerne er foretaget i uge 37, 1998

Procedure: Prøvning iht. VDI-normer og intern DTI-standard

Resultat: Der henvises til rapportens afsnit 2

Bemærkninger: Ingen

Vilkår: Prøvningen er udført på omstående vilkår. Prøvningsresultatet gælder udelukkende for det prøvede emne. Prøvningsrapporten må kun gengives i uddrag, hvis laboratoriet skriftligt har godkendt uddraget.

Sted: DTI Energi, Århus

Dato: 11-11-98

Underskrift: Uwe Zielke
Ingeniør



1. Målingernes formål og omfang.....	3
2. Resultater	3
2.1 Gravimetrisk måling af heavy tar	3
2.2 Organiske komponenter i vandfasen.....	4
2.3 Tjæreindhold i dichlormetan- og acetoneskyl	4
2.4 Tjæreindhold i ekstrakt fra XAD 2.....	5
2.5 Gassammensætning	6
3. Målingernes udførelse.....	7
3.1 Anvendte måle- og analysemetoder.....	7
3.2 Måleinstrumenter	7
4. Anlægsopbygning.....	9
 Figur 1: Gassammensætning 09-09-1998 1-minutsmiddelværdier	6
Figur 2: Gassammensætning 10-09-98 1-minutsmiddelværdier	6
Figur 3: Kold tjære - måleopstilling	7
Figur 4: DTU's forgasningsanlæg	9
 Tabel 1: Gravimetrisk tjæremåling	3
Tabel 2: Komponenter i vandfasen.....	4
Tabel 3: Tjærekomponenter i dichlormetan- og acetoneekstrakt	4
Tabel 4: Tjærekomponenter i XAD 2	5

1. Målingernes formål og omfang

Målingerne skal dokumentere indholdet af tjære i generatorgas fra træflisforgasningen på DTU's 100 kW tottrinsforgasser. Der måles i rågassen og i den rensede gas lige før motoren. De to målinger er udført simultant, og der er foretaget to målinger den 9. september 1998 og to målinger den 10. september 1998. Målingerne er udført af kemotekniker Finn Petersen.

Målingerne skal vise følgende sammenhænge:

- Tjæreindhold i rågassen
- Tjæreindhold i den rensede gas lige før motoren

Endvidere er generatorgassens sammensætning målt kontinuert.

2. Resultater

2.1 Gravimetrisk måling af heavy tar

Af nedenstående skema fremgår resultaterne af tjæremålinger baseret på forenklet DTI-prøvetagningsmetode (uden opvarmet støvfilter- kold metode). Tjæreindholdet er bestemt som inddampningsrest af ekstrakter fra delprøverne iht. SP 1071. Ekstrakterne er filtreret med G2-fritte (40-100 μ) før inddampningen for at fjerne faststofandelen fra prøven.

Dato	Måleperiode	Målested	Dichlormethan + Acetoneskyl mg/Nm ³	XAD 2 mg/Nm ³	Total inddampningsrest mg/Nm ³
09.09.98	09:52-10:33	Rågas	497	118	615*)
09.09.98	09:52-12:05	Rengas	1	25,4	26,4
10.09.98	10:07-11:42	Rågas	252	93	345
10.09.98	10:07-11:42	Rengas	< 1	105	105

Tabel 1: Gravimetrisk tjæremåling

*) Efter prøvetagning af 300 liter er sampleslangen tilstoppet med partikler.

2.2 Organiske komponenter i vandfasen

Vandfasen er separeret fra kondensat og dichlormethan-udskyl, hvorefter den er analyseret vha. GC/FID.

Dato	Måleperiode	Målested	Methanol mg/Nm ³	Ethanol mg/Nm ³	Acetone mg/Nm ³	iso-Propanol mg/Nm ³
09.09.98	09:52-10:33	Rågas	428	3,6	<0,11	<0,11
09.09.98	09:52-12:05	Rengas	260	1,2	0,46	<0,08
10.09.98	10:07-11:42	Rågas	329	3,3	<0,15	<0,15
10.09.98	10:07-11:42	Rengas	329	0,5	0,36	0,4

Tabel 2: Komponenter i vandfasen

2.3 Tjæreindhold i dichlormetan- og acetoneskyl

Af nedenstående tabel fremgår resultaterne af GC/MS-analysen på en prøve af dichlormethan- og acetoneskyl udtaget fra ekstraktet før inddampningen.

	09.09.1998 09:52-10:33 mg/Nm ³	09.09.1998 09:52-12:05 mg/Nm ³	10.09.1998 10:07-11:42 mg/Nm ³	10.09.1998 10:07-11:42 mg/Nm ³
Benzen	0,03	<0,016	<0,016	<0,016
Toluen	<0,016	<0,016	<0,016	<0,016
Ethylbenzen	0,02	<0,016	<0,016	<0,016
Xylener	0,08	0,02	0,03	<0,016
Naphthalen	2,99	0,25	1,64	0,10
Acenaphthylen	0,30	0,09	0,22	<0,033
Acenaphthen	<0,033	<0,033	<0,033	<0,033
Fluoren	<0,033	<0,033	<0,033	<0,033
Phenanthren + anthracen	0,09	0,24	0,05	0,19
Fluoranthren	<0,033	0,10	<0,033	0,05
Pyren	<0,033	0,21	<0,033	0,11
Benz(a)anthracen + chrysen	<0,033	<0,033	<0,033	<0,033
Benz(b+k)fluoranthren	<0,066	<0,066	<0,066	<0,066
Benz(a)pyren	<0,066	<0,066	<0,066	<0,066
Indeno(1,2,3)pyren	<0,066	<0,066	<0,066	<0,066
Dibenz(ah)anthracen	<0,066	<0,066	<0,066	<0,066
Benz(ghi)perylene	<0,066	<0,066	<0,066	<0,066

Tabel 3: Tjærekomponenter i dichlormetan- og acetoneekstrakt

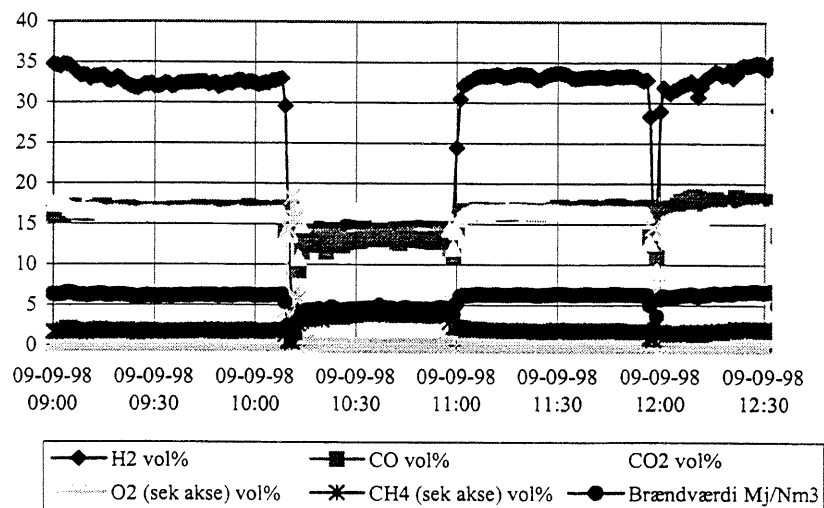
2.4 Tjæreindhold i ekstrakt fra XAD 2

Af nedenstående tabel fremgår resultaterne af GC/MS-analysen på en prøve af ekstraktet fra XAD 2 udtaget før inddampningen.

	09.09.1998 09:52-10:33 mg/Nm ³	09.09.1998 09:52-12:05 mg/Nm ³	10.09.1998 10:07-11:42 mg/Nm ³	10.09.1998 10:07-11:42 mg/Nm ³
Benzen	<0,033	<0,033	<0,033	<0,033
Toluen	<0,033	<0,033	<0,033	<0,033
Ethylbenzen	<0,132	<0,132	<0,132	<0,132
Xylener	<0,329	<0,329	<0,329	<0,329
Naphthalen	<3,289	<3,289	<3,289	<3,289
Acenaphthylen	0,19	0,66	0,04	0,13
Acenaphthen	<0,033	0,07	<0,033	<0,033
Fluoren	0,04	0,10	<0,033	0,05
Phenanthren + anthracen	0,07	1,58	0,06	0,46
Fluoranthren	<0,033	0,04	<0,033	<0,033
Pyren	<0,033	0,05	<0,033	0,04
Benz(a)anthracen + chrysen	<0,099	<0,099	<0,099	<0,099
Benz(b+k)fluoranthren	<0,329	<0,329	<0,329	<0,329
Benz(a)pyren	<0,132	<0,132	<0,132	<0,132
Indeno(1,2,3)pyren	<0,132	<0,132	<0,132	<0,132
Dibenz(ah)anthracen	<0,132	<0,132	<0,132	<0,132
Benz(ghi)perylene	<0,132	<0,132	<0,132	<0,132

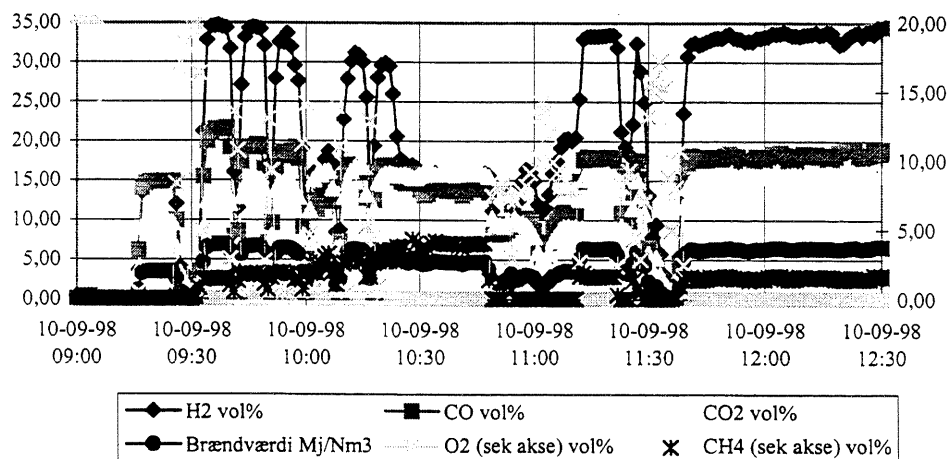
Tabel 4: Tjærekomponenter i XAD 2

2.5 Gassammensætning



Figur 1: Gassammensætning 09-09-1998 1-minutsmiddelværdier

Fra 09.00 til 10.08	måles på gas efter vasker
Fra 10.08 til 10.53	måles på gas over kokslag
Fra 10.54 til 11.52	måles på gas efter forgasser
Fra 11.52	måles på gas efter vasker



Figur 2: Gassammensætning 10-09-98 1-minutsmiddelværdier

Fra	til 10.16	måles der forskellige steder af DTU-folk
Fra 10.17	til 10.47	måles på gas over kokslag
Fra 10.48	til 11.30	måles på gas efter forgasser
Fra 11.31		måles på gas efter vasker

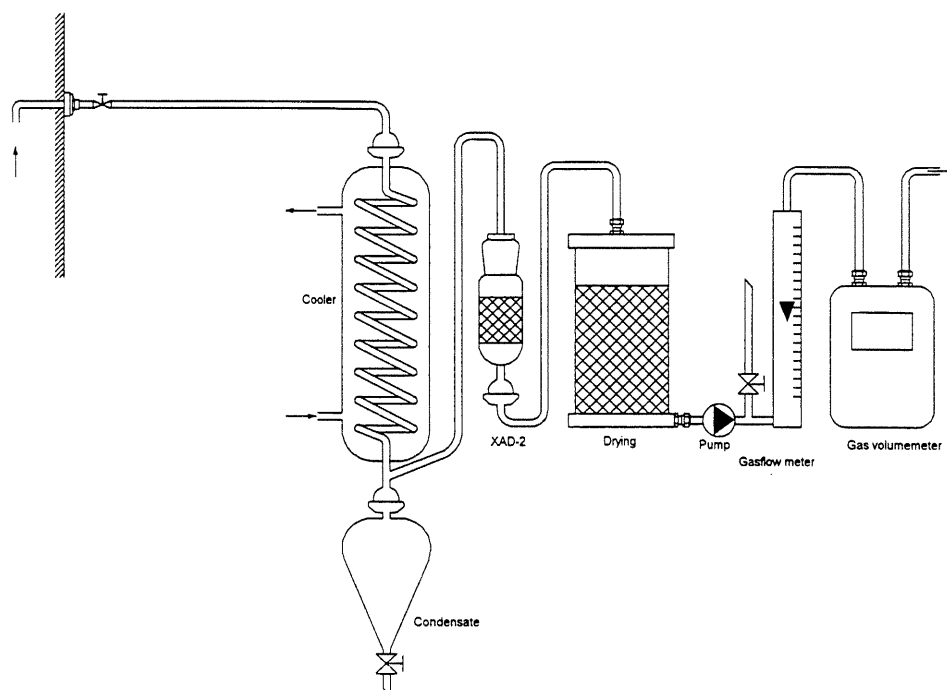
3. Målingernes udførelse

3.1 Anvendte måle- og analysemetoder

Prøvetagningen er udført efter modificeret DTI-metode (kold tjæremåling). Analysenormer og forskrifter fremgår af de enkelte laboratorierapporter.

3.2 Måleinstrumenter

Instrumenter til tjæremåling



Figur 3: Kold tjære - måleopstilling

Instrumenter til gasmåling

Gasanalytatorer for generatorgasmålinger (LHV-gas)

CO-koncentration:	NDIR-gasanalytator, fabrikat Hartmann & Braun, type URAS 4 med kabinetspuling
Måleområde 2:	0-40 vol% CO
H ₂ -koncentration:	Varmeledningsgasanalytator, fabrikat Hartmann & Braun, type d med kabinetspuling
Måleområde 1:	0-10 vol% H ₂
Måleområde 2:	0-40 vol% H ₂

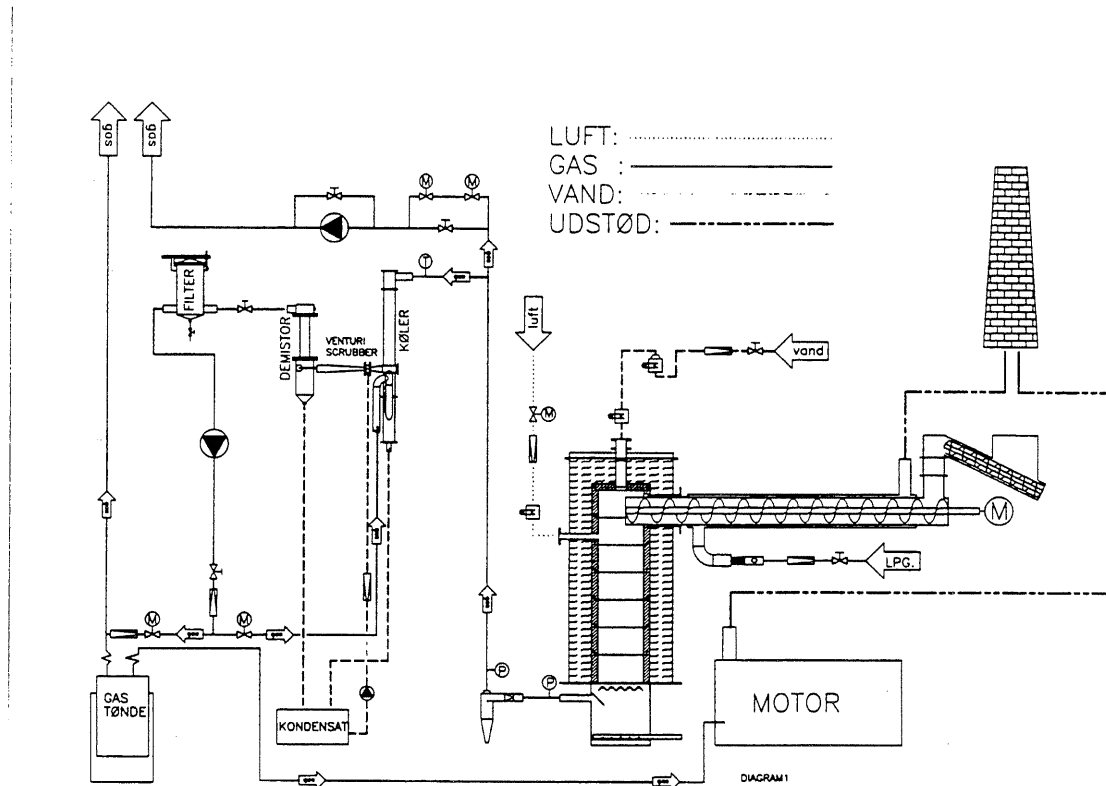
CH ₄ -koncentration:	Flammeionisationsdetektor, fabrikat Hartmann & Braun, type Micro FID 100 med 3 måleområder
CO ₂ -indhold:	NDIR-gasanalytator, fabrikat Hartmann & Braun, type URAS 4 med kabinetspuling
Måleområde:	0-20 vol% CO ₂
O ₂ -indhold:	Paramagnetisk gasanalytator, fabrikat Hartmann & Braun, type MAGNOS 6 med kabinetspuling
Måleområde 1:	0-10 vol% O ₂
Måleområde 2:	0-25 vol% O ₂

Gasanalytatorerne er beregnet til måling på en eksplosiv gasblanding. De er indbygget i gas-tætte kabinetter, som til stadighed gennemskyllles med kvælstof.

Gasanalytatorerne kontrolleres i 0-punktet med 100% N₂ og ved ca. 80% af fuld skala vha. certificeret referencegas (kalibreringsgas).

4. Anlægsopbygning

Nedenstående skitse viser opbygningen af DTU's 100 kW tottrinsforgasningsanlæg.



Figur 4: DTU's forgasningsanlæg

Prøvningsrapport

Emissionsmåling vedrørende DTU, forgasser

Udarbejdet for: DTI Energi
att. Finn Petersen
Teknologiparken
8000 Århus C

1. oktober 1998

Prøvningsrapport

Rekvirent: DTI Energi
att. Finn Petersen
Teknologiparken
8000 Århus C

Opgave: Emissionsmåling vedrørende DTU, forgasser

Prøver modtaget: 11. september 1998

Prøveemballage: -

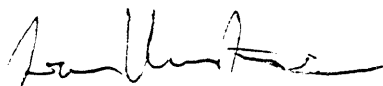
Prøvetagning ved: Rekvirenten


Prøvning foretaget: 11. september - 1. oktober 1998

Prøvningsresultat: Resultaterne af prøvningen, prøvemærkning samt redegørelse for anvendte metoder er anført på rapportens side 2-4 og vedrører kun de prøvede emner.

Prøvningsrapporten må kun gengives i uddrag, hvis rapporten er offentlig tilgængelig, eller hvis Kemiteknik har godkendt uddraget.

Kemiteknik, Århus


Ivan Christensen
Civilingeniør


f Carsten Schriver Højskov
Cand.scient./medlæser

Prøver af acetoneskyl, kondensat + dichlormethan samt XAD-2 blev analyseret for tjæreindhold efter metoden anvendt ved prøvning af brændeovne (SP 1071). Der blev dog foretaget inddampning og vejning af enkelte fraktioner, og endvidere blev foretaget GC/MS-analyse på de filtrerede ekstrakter.

Resultater

Resultater af tjærebestemmelse:

Prøve	Acetoneskyl + dichlormethan Indhold i mg	XAD-2 Indhold i mg
1	151	36
2	1,4	36
7	114	42
8	< 0,5	50

Resultater af GC-FID analyser, indhold i µg

Rekvirent mærke	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 7	Prøve 8
Komponent	Vand	Vand	Vand	Vand
Methanol	130000	79000	100000	100000
Ethanol	1100	350	1000	140
Acetone	< 34	140	< 44	110
iso-Propanol	< 34	< 23	< 44	120

Analysemetode

Tilsætning af intern standard efterfulgt af GC-FID analyse

Resultater af GC-MS analyser - indhold i µg:

Rekvirent mærke	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 7	Prøve 8
Komponent	Skyl	Skyl	Skyl	Skyl
Benzen	9,7	< 5	< 5	< 5
Toluen	< 5	< 5	< 5	< 5
Ethylbenzen	5,1	< 5	< 5	< 5
Xylener	24	7,0	7,9	< 5
Naphthalen	910	77	500	31
Acenaphthylen	91	26	68	< 10
Acenaphthen	< 10	< 10	< 10	< 10
Fluoren	< 10	< 10	< 10	< 10
Phenanthren + anthracen	26	73	15	57
Fluoranthren	< 10	31	< 10	16
Pyren	< 10	64	< 10	33
Benz(a)anthracen + chrysen	< 10	< 10	< 10	< 10
Benz(b+k)fluoranthren	< 20	< 20	< 20	< 20
Benz(a)pyren	< 20	< 20	< 20	< 20
Indeno(1,2,3)pyren	< 20	< 20	< 20	< 20
Dibenz(ah)anthracen	< 20	< 20	< 20	< 20
Benz(ghi)perylene	< 20	< 20	< 20	< 20

Rekvirent mærke	Prøve 1	Prøve 2	Prøve 7	Prøve 8
Komponent	XAD	XAD	XAD	XAD
Benzen	< 10	< 10	< 10	< 10
Toluen	< 10	< 10	< 10	< 10
Ethylbenzen	< 40	< 40	< 40	< 40
Xylener	< 100	< 100	< 100	< 100
Naphthalen	< 1000	< 1000	< 1000	< 1000
Acenaphthylene	57	200	13	39
Acenaphthen	< 10	20	< 10	< 10
Fluoren	13	29	< 10	14
Phenanthren + anthracen	20	480	17	140
Fluoranthren	< 10	12	< 10	< 10
Pyren	< 10	15	< 10	11
Benz(a)anthracen + Chrysen	< 30	< 30	< 30	< 30
Benz(b+k)fluoranthren	< 100	< 100	< 100	< 100
Benz(a)pyren	< 40	< 40	< 40	< 40
Indeno(1,2,3)pyren	< 40	< 40	< 40	< 40
Dibenz(ah)anthracen	< 40	< 40	< 40	< 40
Benz(ghi)perylene	< 40	< 40	< 40	< 40

Analysemetode

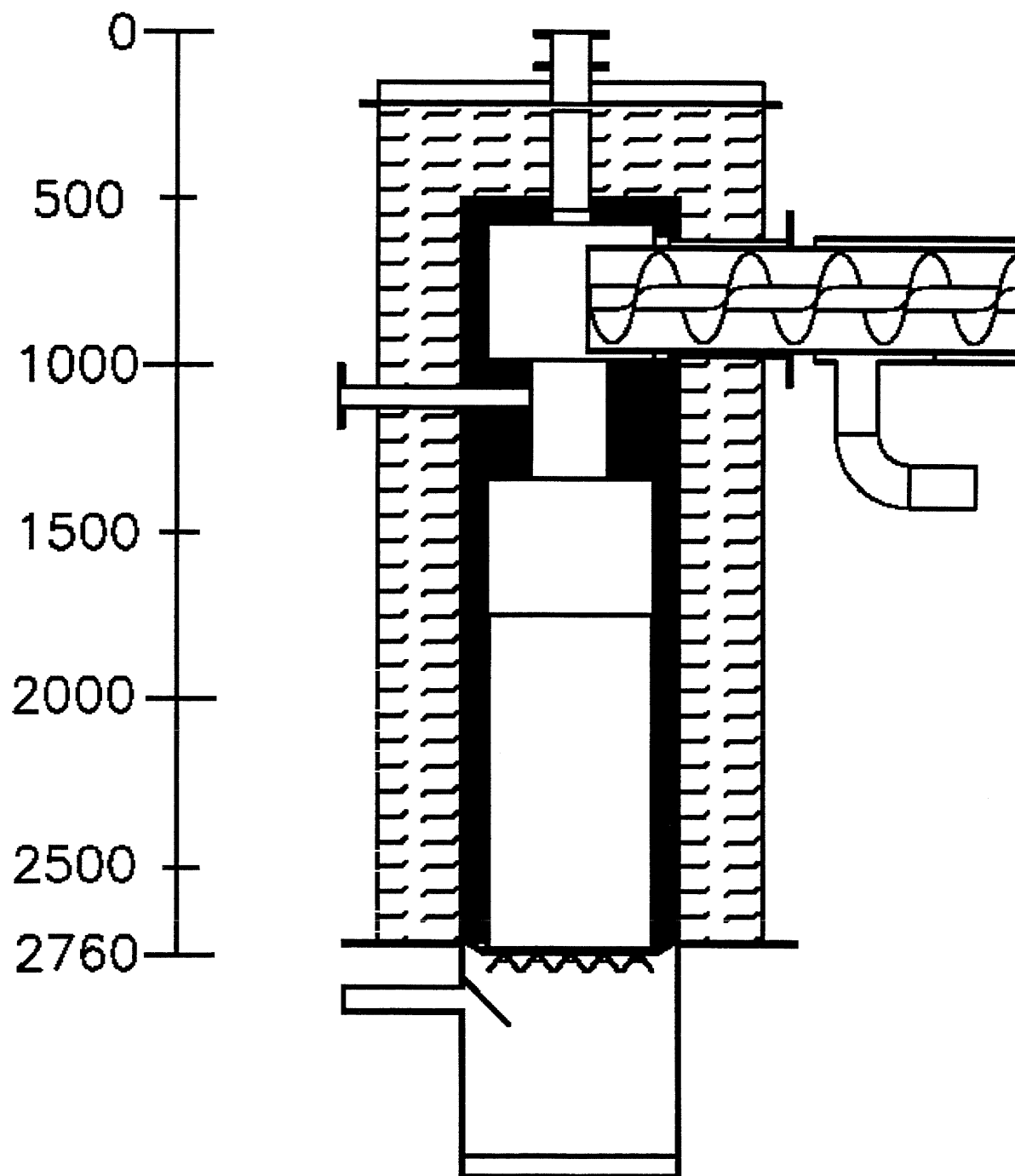
Tilsætning af interne standarder efterfulgt af GC-MS analyse

Bemærkning

Grundet høje blindværdier fra urensset XAD, er detektionsgrænserne for flere af komponenterne højere end sædvanligt.

Bilag 8 Tømning af koksbed

Udført mandag den 28. oktober 1998
af: Benny Gøbel og Freddy Christensen



Forgasningsreaktor med angivelse af højdemål fra toppen af skueglasset.

Start:

målt højden af koksbeden gennem skueglas i toppen af reaktoren.

lodret mål:

- centrum: 181,5 cm
- kant af skueglas: 185 cm

Efter tømningen er afstanden fra skueglas til risten målt til 276 cm.

⇒ Bedhøjden er:

- centrum: $276 \text{ cm} - 181,5 \text{ cm} = 94,5 \text{ cm}$
- kant af skueglas: $276 \text{ cm} - 185 \text{ cm} = 91 \text{ cm}$

Visuel inspektion fra toppen:

Bedden danner en kegle med top i centrum. Vinkel: max 30° (vurderet, usikkert).

Under rist:

Da dækslet for mandehullet blev fjernet, fandt vi, at hele rummet under risten var fyldt med koks.

Dette blev udtaget med støvsuger.

Bund 1: 8218 g

Bund 2: 6718 g

Udtager lag 1

(prøve 1, kokslaget på risten): 417 g

Udtager lag 2:

100 slag med risten, benytter knappen på styretavlen: 1171 g

Højde herefter: 187 cm ⇒ Bedhøjden er $276 - 187 = 89 \text{ cm}$:

Udtager lag 3:

Sætter sug på mandehullet, vha. støvsugeren. Målt undertryk: ml. 30 - 55 mm H₂O

100 slag med risten, benytter knappen på styretavlen: 3328 g

Højde herefter: 206 cm ⇒ Bedhøjden er $276 - 206 = 70 \text{ cm}$:

Udtager lag 4:

prøve 2: 127 g

Udtager lag 5:

10 slag til en side, med fuldt udslag

Højde herefter: 206 cm ⇒ Bedhøjden er $276 - 224 = 52 \text{ cm}$:

10 slag til begge sider, med fuldt udslag

Højde herefter: 251 cm ⇒ Bedhøjden er $276 - 251 = 25 \text{ cm}$:

Udtager prøve 3:

Udtager lag 5, fortsat:

10 slag til begge sider, med fuldt udslag: lag 5, ialt: 9418 g

Højde herefter: 276 cm \Rightarrow Bedhøjden er $276 - 276 = 0$ cm:

Totalt:

Under rist: 8218 + 6718

= 14.936 g

Over rist: 417+1171+3328+127+9418

= 14.461 g

Bilag 9 Kondensat og vaskevandsanalyser

På de følgende sider er resultaterne af kemisk vandanalyse udført på R. Dons vandanalytisk laboratorium.

Analysen på "vaskevand" er vand fra overløbet fra vandkarret hvori vand kontinuert recirkuleres til venturiscrubberen. Prøven blev tappet den 9/9 kl 14.55.

Analysen på "kondensat" er kondensat tappet fra gaskøleren.vand fra overløbet fra vandkarret hvori vand kontinuert recirkuleres til venturiscrubberen. Prøven blev tappet den 9/9 kl 11-14.

Kemisk Vandanalyse

Den 15. oktober 1998

Undersøgelsen er foretaget efter »Dansk Standard«.

Rapport nr.: 93355/1-2

af 1 prøve vand, modtaget den 22. september 1998

fra Institut for Energiteknik, DTU, Bygning 403, 2800 Lyngby

Under mærke: Kondensat, område 120

Prøvetagning: ved rekviranten (egne kolber)

Lugt	ammoniakalsk	Smag	-
Farve	farveløs	Klarhed	klart (med sorte partikler)
		Ion mg pr. liter	Milliækvivalenter pr. liter
Fluorid	F ⁻	3,0	
Nitrit	NO ₂ ⁻	<0,01	
Nitrat	NO ₃ ⁻	<1	
Kuldioxid	CO ₂	-	
Bikarbonat	HCO ₃ ⁻	-	
Chlorid	Cl ⁻	137	
Sulfat	SO ₄ ²⁻	30	
Phosphat	PO ₄ ³⁻	2,5	
Kiselsyre	SiO ₂	<0,5	
Ammonium	NH ₄ ⁺	-	
Calcium	Ca ²⁺	<0,5	
Magnesium	Mg ²⁺	12	
Natrium	Na ⁺	7,0	
Jern	Fe	0,14	
Mangan	Mn	0,08	
Inddampningsrest		540	
Kaliumpermanganattal	100	Total hårdhed	2,9°
Reaktionstal pH	8,85	Forbigående hårdhed	-
Specific ledningsevne, mS/m	1100	Blivende hårdhed	-
Kalium, K ⁺	195 mg/l		

155

Ikke-anførte parametre kunne ikke bestemmes på grund af interferenser

Kemisk Vandanalyse

Den 15. oktober 1998

Undersøgelsen er foretaget efter »Dansk Standard«.

Rapport nr.: 98055/2-2

af 1 prøve vand, modtaget den 22. september 1998

fra Institut for Energiteknik, DTU, Bygning 403, 2800 Lyngby

Under mærke: Vaskewand, område 120

Prøvetagning: ved skriverenten (egne kolber)

Lugt: ammoniakalisk Smag: -
Farve: farveløst Klarhed: klart

Ion: mg pr. liter
Milliækvivalenter pr. liter

Fluorid	F ⁻	2,5
Nitrit	NO ₂ ⁻	<0,01
Nitrat	NO ₃ ⁻	<1
Kuldioxid	CO ₂	-
Bikarbonat	HCO ₃ ⁻	-
Chlorid	Cl ⁻	105
Sulfat	SO ₄ ²⁻	88
Phosphat	PO ₄ ³⁻	2,2
Kiselsyre	SiO ₂	<0,5
Ammonium	NH ₄ ⁺	-
Calcium	Ca ²⁺	<0,3
Magnesium	Mg ²⁺	14
Natrium	Na ⁺	2,5
Jern	Fe	0,12
Mangan	Mn	0,20
Inddampningsrest		500

Kaliumpermanganattal	70	Total hårdhed	3,3°
Reaktionstal pH	8,55	Forbigående hårdhed	-
Specific ledningsevne, mS/m	1170	Blivende hårdhed	-
Kalium, K ⁺	120 mg/l		

Ikke-anførte parametre kunne ikke bestemmes på grund af interferenser m.v.

Bilag 10 Afvejning af kondensat, vandfiltre, cyklon og gasfiltre

Generelle data:

UD

Temp_gas	36,6
Vanddamps partialtryk	0,06
Tryk i flowmåler:	1,031
Vandmættet flow (m3/h)	56,4 m3/t
Tryk uden vanddamp:	0,971
Flow v. normaltryk uden vanddamp	54,03 m3/t
Flow v 0 C, normaltryk u vanddamp	47,6 Nm3/t
timer med gasvask	39,50
total gasmænde med gasvask Nm3	1882
fuldlast timer uden gasvask	61
totale gasmængde Nm3	2906

Vandfiltre 1998 uge 37

filter No.	Tara g.	Bruto g.	Folie bakke	Mængde g.	tidspunkt	Stand tid	g/time
1	16,19	133,39	27,96	89,24			
2	16,35	96,76	27,96	52,45	1998-09-08 22:30		
3	15,98	85,34	27,96	41,40	1998-09-08 21:00	01:30	27,60
4	16,06	100,16	27,96	56,14	1998-09-08 23:40	02:40	21,05
5	16,11	102,22	27,96	58,15	1998-09-09 00:44	01:04	54,52
6	16,39	82,35	27,96	38,00	1998-09-09 02:05	01:21	28,15
7	16,31	83,57	27,96	39,30	1998-09-09 03:03	00:58	40,66
8	16,50	76,28	27,96	31,82	1998-09-09 04:04	01:01	31,30
9	16,44	79,83	27,96	35,43	1998-09-09 05:05	01:01	34,85
10	16,42	75,92	27,96	31,54	1998-09-09 06:06	01:01	31,02
11	19,30	66,18	27,96	18,92	1998-09-09 07:05	00:59	19,24
12	16,31	78,75	27,96	34,48	1998-09-09 08:10	01:05	31,83
13	16,31	70,73	27,96	26,46	1998-09-09 09:11	01:01	26,03
14	16,01	73,73	27,96	29,76	1998-09-09 10:05	00:54	33,07
15	16,05	85,27	27,96	41,26	1998-09-09 12:35	02:30	16,50
17	16,20	75,08	27,96	30,92	1998-09-09 13:48	01:13	25,41
18	16,35	93,76	27,96	49,45	1998-09-09 15:42	01:54	26,03
19	16,42	220,87	27,96	176,49	1998-09-09 16:20	00:38	278,67
20	16,58		27,96	0,00			0,00
21	16,61	177,76	27,96	133,19		00:00	
22	16,33	91,23	27,96	46,94		00:00	
23			27,96	0,00		00:00	
24			27,96	0,00		00:00	#

Total 1061,34

Gram pr
time

26,87

Mg/Nm3

564

stand tid snit	01:20
-------------------	-------

mængde/ time snit	29,82
----------------------	-------

Kondensat 1998 uge 37

Spand + låg kg	1,12			timer med gasvask 39,50
	Brutto	netto		
Overløb nr 1	28,85	27,73		
Overløb nr 2	32,70	31,58		
Overløb nr 3	29,35	28,23		
Overløb nr 4	28,75	27,63		
Overløb nr 5	27,70	26,58		
Overløb nr 6	17,87	16,75		Spand 6 stod uden låg frem til 23/9
Kondensat 9/9 3.50-8.40	30,05	28,93		
Kondensat 9/9 11-14	14,25	13,13		
Kondensat 10/9 10-14	13,57	12,45		
			Liter pr. time	Liter pr. nm3
Total		212,98	5,39	0,11
Overslag	20,79	19,67	0,50	0,01
Gasfilter	5,02	3,90	0,10	0,00
Ingeniørbruser	8,72	7,60	0,19	0,00
Ved Troels	4,87	3,75	0,09	0,00
		total	6,28	0,13

Cyklon 1998 uge 37

Vægt af foliebakke g	27,96			
		Våd brutto	tør brutto	tør netto
1. tømning foliebakke			196,70	168,74
2. tømning spand (efter gennembrænding)			328,31	300,35
3. tømning a efter forsøg		359,12	339,56	311,60
3. tømning b efter forsøg		371,82	352,69	324,73
		total		1105,42
		gram pr time		18,12
		mg pr nm3		380

Gasfiltre 1998 uge 37

	tørt før	vådt efter 20	efter 14	tørt efter	Vægtforøgelse g
		min	dage		
Alminde	2698,1	3851,6	3035,1	2944,81	246,71
lig					
lille	810.35				
gram pr. time					6,245823
gram pr. nm3					0,131118

Total partikelbalance

Cyklon	380	mg/Nm3
Skrubber	564	mg/Nm3
gasfilter	131	mg/Nm3
I alt	1075	mg/Nm3

Bilag 11 Analyse af kondensat af VKI

De efterfølgende sider er analyser af kondensat udtaget under tjæremålingerne på DTU i forsøget i uge 37 1998.

DTU- Institut for Energiteknik
Bygning 403
2800 Lyngby

Att: Peder Brandt

VKI
Agem Allé 11
2970 Hørsholm

Tlf.: +45 45 16 92 00
Fax: +45 45 16 92 92
E-mail: kemisk@vki.dk
Web: www.vki.dk

Tilknyttet Akademiet for
de tekniske Videnskaber

Analyse af vandprøver.

Dato: 16. september 1998
Init.: LBN
Sag: 10295

Hermed fremsendes resultater fra analyse af 6 vandprøver modtaget på VKI den 11. september 1998.

Prøverne er analyseret for indhold af ikke flygtigt organisk kulstof (NVOC) efter Standard Methods 5310 A + B i henhold til vedlagte metodebeskrivelse.

Prøvemærkningen fremgår af resultatskemaet.

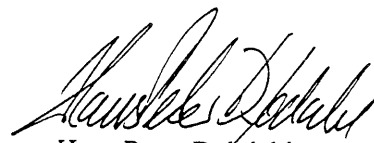
De opnåede resultater fremgår af resultatskemaet.

Med mindre andet aftales, opbevares eventuelt resterende prøvemateriale i 14 dage fra dags dato.

Vi er naturligvis til rådighed for en nærmere drøftelse af resultaterne, såfremt dette måtte ønskes.

Med venlig hilsen
VKI


Susan Bennetzen


Hans Peter Dybdahl

Analyse af vandprøver.
 Resultater fra analyse af 6 vandprøver for NVOC
 Prøverne er modtaget den 11. september 1998

Prøve	NVOC mg/L C
Produceret gas 9/9-98	3
Over koks lag 9/9-98	53
Produceret gas 10/9-98	3
Over koks lag 10/9-98	58
Pyrolyse 9/9-98	67000
Pyrolyse 10/9-98	66000

Dato: 16. september 1998
 Init.: LBN
 Sag: 10295
 Side 2 af 3

DTU- Institut for
 Energiteknik
 att.: Peder Brandt

Resultatskema

BESTEMMELSE AF IKKE-FLYGTIGT ORGANISK KULSTOF (NVOC) I VAND

PRINCIP: Prøven tilsættes syre til $\text{pH} \leq 2$, hvorefter prøven blæses fri for CO_2 og flygtige organiske forbindelser med N_2 . Prøvens indhold af organiske forbindelser oxideres katalytisk ved 680°C , og dannet CO_2 kvantificeres ved IR-spektrofotometri. Der foretages gentagne bestemmelser. Der benyttes et Dohrmann instrument ved analysen.

REFERENCE: Standard Methods 5310 A + B.

DETEKTIONSGRÆNSE: 1 mg/L C.

INTERN KVALITETSKONTROL: Metoden kontrolleres ved samtidig analyse af syntetisk kontrolprøve.

USIKKERHED: Ved kontrolanalyse af syntetiske kontrolprøver er der en analyseusikkerhed indenfor dagen, CV_w , 1,4 % og mellem dagene, CV_B , 1.9%.

Dato: 16. september 1998
Init.: LBN
Sag: 10295
Side 3 af 3

DTU- Institut for
Energiteknik
att.: Peder Brandt

Analysemetode



DTU-Institut for Energiteknik
Bygning 403
2800 Lyngby

Att: Peder Brandt

VKI
Agern Allé 11
2970 Hørsholm

Tlf.: +45 45 16 92 00
Fax: +45 45 16 92 92
E-mail: jj@vki.dk
Web: www.vki.dk

Tilknyttet Akademiet for
de tekniske Videnskaber

Dato: 20. oktober 1998
Init.: HVK
Sag: 10295
Side 1 af 3

Analyse af vandprøver for PAH, kondensat af produceret gas

Hermed fremsendes resultater fra analyse af 2 vandprøver modtaget på VKI den 11. september 1998. Prøverne er modtaget i delvist fyldte, koniske kolber.

Prøvemærkningen fremgår af resultatskemaet.

Anvendt analysemetode fremgår af vedlagte bilag.

De opnåede resultater fremgår af resultatskemaet.

Vi er naturligvis til rådighed for en nærmere drøftelse af resultaterne, såfremt dette måtte ønskes.

Med venlig hilsen
VKI

Hans Peter Dybdahl

Susan Bennetzen

Resultater fra analyse af 2 vandprøver
Prøverne er modtaget den 11. september 1998

Prøverne er analyseret for PAH ved GS/MS
Koncentrationerne er angivet i µg/l

Dato: 20. oktober 1998
Init.: HVK
Sag: 10295

Side 2 af 3

DTU-Institut for
Energiteknik
att.: Peder Brandt
Resultatskema

Prøve	9/9-98	10/9-98
Prøve mængde (liter)	0,238	0,122
Naphthalen	21	1,0
Methyl-naphthalen-2*	< 0,1	< 0,1
Methyl-naphthalen-1*	< 0,1	< 0,1
Biphenyl*	< 0,1	< 0,1
Acenaphthylen	< 0,3	< 0,5
Acenaphthen	< 0,1	< 0,2
Dibenzofuran*	0,2	< 0,1
Fluoren	0,3	0,5
Methylfluoren-1*	< 0,1	< 0,1
Phenanthren	1,9	3,1
Anthracen	< 0,2	< 0,3
Methyl-phenanthren-2*	0,2	< 0,1
Methyl-anthracen-2*	< 0,1	< 0,1
Methyl-phenanthren-1*	< 0,1	< 0,1
Fluoranthren	0,3	0,3
Pyren	0,2	0,3
Benzo(a)fluoren-1*	< 0,1	< 0,1
Benzo(a)anthracen	< 0,3	< 0,5
Chrysen	< 0,3	< 0,5
Benzo(b+j+k)fluoranthren	< 0,3	< 0,5
Benzo(e)pyren*	< 0,1	< 0,1
Benzo(a)pyren	< 0,2	< 0,4
Indeno(1,2,3-c,d)pyren	< 0,2	< 0,4
Dibenzo(a,h)anthracen	< 0,1	< 0,2
Benzo(g,h,i)perylene	< 0,2	< 0,4
Sum af 27 PAH-forbindelser	24	5

De * markerede forbindelser er ikke omfattet af akkrediteringen.

Analysen er udført i perioden 11. september til 15. oktober 1998.

BESTEMMELSE AF UDVALGTE PAH'er I VAND OG JORD VED GC-MS

PRINCIP: Vandprøve (1 l) ekstraheres to gange med cyclohexan ved omrøring på magnetomrører. Jordprøver (50 g) tilsættes vand og ekstraheres med to gange isopropanol-/cyclohexan (1:2) ved behandling på ultralydsbad og rysteapparat. De samlede ekstrakter vaskes to gange med vand. Ekstrakterne tørres med vandfrit natriumsulfat og koncentrerer ved inddampning. Cyclohexanekstraktet analyseres ved gaschromatografi med kapillarkolonne, temperaturprogrammering og med masse selektive detektor (MS-SIM). Der kalibreres over for aktuelle analytiske standarder. Metoden medbestemmer naphthalen, 2-methylnaphthalen, 1-methylnaphthalen, biphenyl, acenaphthylen, acenaphthen, dibenzofuran, fluoren, 1-methylfluoren, phenanthren, anthracen, 1- og 2-methylphenanthren, 2-methylantracen, fluoranthen, pyrene, benzo(a)fluoren, benzo(a)anthracen, chrysen, summen af benzo(b/j/k)fluoranthren, benzo(e)pyren, benzo(a)pyren, indeno(1,2,3-c,d)pyren, dibenzo(a,h)antracen og benzo(g,h,i)perylene.

Dato: 20. oktober 1998
Init.: HVK
Sag: 10295

Side 3 af 3

DTU-Institut for
Energiteknik
att.: Peder Brandt
Analysemetode

DETEKTIONSGRÆNSER: For vandprøver er den 0,1 µg/l for enkeltkomponenterne og for jordprøver er den 5-10 µg/kg.

INTERN KVALITETSKONTROL: Resultaterne er kontrolleret ved samtidig analyse af spikede, naturlige jord- henholdsvis vandprøver.

USIKKERHED: Ved kontrol af spikede, naturlige prøver er der en analyseusikkerhed, CV_{Total} , på under 15 %.

ISBN 87 - 7475 - 220 - 0